Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

BIBLIOTHEK
DER K. K. GENERAL
BERG- U. SALINEN
ADMINISTR.

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

BIBLIOTHEK DER K.K. GENERAL

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Redigirt

von

Dr. Hermann Kolbe.

Fünfter Band.

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1851.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

M.

Maafs, mesure. Um die Entfernungen und die Ausdehnung verschiedener Körper mit einander vergleichen zu können, ist man gezwungen, über die Länge einer geraden Linie übereinzukommen und diese als Einheit anzunehmen. Die Einheit, mit der man den Rauminhalt der Körper vergleicht, wird am zweckmäfsigsten aus einem Würfel abgeleitet, dessen Wände aus Quadraten gebildet sind, deren Seite der Längeneinheit gleichkommt.

Ursprünglich sind fast alle üblichen Längeneinheiten von den gewöhnlichen Dimensionen einzelner Gliedmaafsen des menschlichen Körpers entnommen worden und ihre Gröfse hing daher von mancherlei Zufälligkeiten ab. Die Idee, sie von einer unveränderlichen Gröfse in der Körperwelt abzuleiten, lag nahe. Bird bestimmte im Jahre 1760 die Gröfse der englischen Yard mit Zugrundelegung der Länge des Secundenpendels in der Breite von London, auf den Meeresspiegel und den luftleeren Raum reducirt. Borda, Lagrenge, Laplace, Monge und Condorcet in Frankreich, während der ersten Revolution beauftragt, eine Längeneinheit festzusetzen, verwarfen das Secundenpendel als von der Zeitbestimmung abhängig, und leiteten sie nach Vornahme möglichst genauer und ausgedehnter Gradmessungen von der unveränderlichen Gröfse des Erdmeridianes ab, indem sie den 40 Millionsten Theil desselben oder den 10 Millionsten Theil der Entfernung des Aequators vom Pole als Längeneinheit festsetzten. Dieselbe hat dem Namen Meter erhalten. Spätere genauere Messungen haben zwar ergeben, dass die Länge des Erdmeridianes damals nicht vollkommen richtig bestimmt wurde, man hat sich aber gescheut, der sehr kleinen Differenz halber abermals eine Veränderung in allen Maafsen vorzunehmen, zumal da eine absolut richtige Bestimmung dennoch nicht zu erreichen steht, wie viele Sorgfalt man auch anwenden mag. Die Toise von Peru, welche sechs Pariser Fufs lang ist, bildet die eigentliche Grundlage des neuen französischen Maafssystems. Die Originaltoise ist auf einen Eisenstab aufgetragen. 443,296 Linien derselben bei 16,25° C. abgemessen und auf einen Platinstab bei 0° übertragen, sind die gesetzliche Länge des Meters. Diese Verhältnisse sowohl in Bezug auf Temperatur wie Natur des Metalls, welches zur Anfertigung genauer Maafsstäbe verwendet werden soll, müssen richtig gewürdigt werden, wenn ungleiche Ausdehnung u. s. w. nicht Fehler, welche nur ungenau und mangelhaft zu verbessern sind, veranlassen sollen.

Um sowohl allzu grofse Zahlen, wie allzu kleine Brüche zu vermeiden, wird nicht stets die gleiche Länge als Einheit angenommen, aber die zu diesem Zwecke gewählten Unterabtheilungen und Multipla müssen in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen, damit die Reductionen möglichst leicht zu bewerkstelligen sind. In dieser Beziehung ist das französische Maafssystem das vollkommenste und vollständig consequent durchgeführt. Es bietet aufserdem noch die grofse Bequemlichkeit dar, dass die Gewichte in einfachem Verhältniss zu den Cubikmaafsen stehen (s. Art. Gewichte, Bd. III, S. 482).

Die Multipla und Unterabtheilungen des Meters sind nach dem Decimalsystem geordnet, die Multipla werden durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter bezeichnet; es sind:

10 Meter = 1 Decameter,
100 » = 1 Hectometer,
1000 » = 1 Kilometer,
10000 » = 1 Myriameter,
4 Kilometer = 1 französ. Meile (*lieue de poste*) = 12745 preufs. Fufs.

Die Unterabtheilungen des Meters werden durch Vorsetzung der lateinischen Zahlwörter bezeichnet:

$\frac{1}{10}$ Meter = 1 Decimeter,
$\frac{1}{100}$ » = 1 Centimeter (1^{cm}),
$\frac{1}{1000}$ » = 1 Millimeter (1^{mm}).

Das französische Längenmaafs ist in Belgien, den Niederlanden und der Lombardei unverändert eingeführt. Der in Baden und der Schweiz gesetzlich gültige Fufs ist auf das Metermaafs basirt; 10 badische oder schweizer Fufs, = 1 badischen Ruthe, haben die Länge von 3 Meter; der Fufs ist in 10 Zoll, der Zoll in 10 Linien getheilt. 2 badische Fufs oder 20 Zoll = 1 badische Elle.

In Hessen-Darmstadt hat man die Länge von 3 Metern in 12 Fufs, den Fufs in 10 Zoll und den Zoll in 10 Linien getheilt. Die darmstädter Klafter hat 10 darmstädter Fufs. Es sind daher 5 badische Ruthen = 6 darmstädtischen Klaftern. Die darmstädtische Elle hat 24 Zoll, ist daher der badischen Elle gleich.

In Preufsen ist im Jahre 1816 der rheinländische Fufs als gesetzliches Längenmaafs eingeführt und, genau mit dem Pariser Fufs verglichen, bei 16,25° C. auf 313,8535 Millimeter bestimmt worden.

12 rheinl. Fufs = 1 preufs. Ruthe,

24000 rheinl. Fufs = 2000 preufs. Ruthen = 1 preufs. Meile = 7532,4 Meter,

23640 rheinl. Fufs = 1970 preufs. Ruthen = 7416 Meter = einer deutschen oder geographischen Meile, wovon 15 auf einen Aequatorgrad gehen.

Zu derselben Zeit wurde in Oestreich der Wiener Fufs allgemein eingeführt, nachdem er ebenfalls genau mit dem Meter ver-

glichen war. Der östreichische Fufs ist noch etwas gröfser, als der rheinländische, er hat 316,1109 Millimeter Länge bei 16,25° C.

6 Wiener Fufs = 1 östr. Klafter,

24000 Wiener Fufs = 4000 östr. Klafter = 1 östr. Postmeile = 24174 preufs. Fufs.

Das **englische** Maafssystem hat zur unveränderlichen Grundlage die Länge des Secundenpendels, welche auf dem Meeresspiegel in der Breite von London 39,1393 engl. Zoll beträgt. Diese Länge auf eine Messingstange bei 62° F. = 16,67° C. aufgetragen, wird Yard genannt.

1 Yard = 3 engl. Fufs = 12 Zoll = 144 Linien,
2 Yards = 6 engl. Fufs = 1 Fathom (Faden),
5,5 Yards = 1 engl. Ruthe (rod),
1760 Yards = 1 engl. Meile = 1609,315 Meter = 5307 preufs. Fufs.

Die Seemeile ist 5562 Meter lang, also gröfser als die englische Landmeile.

Der Einheit des russischen Maafses ist der dem englischen vollkommen gleiche russische Fufs, der zwar auch in 12 Zoll, aber nur in 120 Linien (1 Zoll = 10 Linien) getheilt wird.

28 russische Zoll = 1 Arschine (Elle),
7 russische Fufs = 1 Sashen (Faden),
3500 Fufs = 1500 Arschinen = 1 Werst = 3400 rheinl. Fufs.

Zur bequemeren Vergleichung der üblichsten, sowohl Längenmaafse als Cubik- oder Hohlmaafse, folgen hier einige Tafeln, welche in dieser Form von **Buff** zusammengestellt worden sind:

I. Gröfse verschiedener Längenmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Gröfse in Millimeter.	Gröfse in Pariser Linien.	Andere bemerkenswerthe Maafse.
Meter	1000	443,296	
Baden. Fufs Dec.	300	132,989	10′ = 1 Ruthe; 2′ = 1 Elle; $29629^{17}/_{27}$′ = 1 Meile.
Baiern. Fufs Duodec.	291,8592	129,380	10′ = 1 Rthe; 1 Elle = 833,01 Millimeter.
Belgien. Meter. (s. dieses) .	. . .	. . .	1 brab. Elle = 699,2 Millimetr.
Braunschweig. Fufs Duodec.	285,3624	126,500	16′ = 1 Ruthe; 2′ = 1 Elle; 26000′ = 1 Meile.
Bremen. Fufs Duodec. . . .	289,3507	128,268	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle.
Dänemark rheinl. F. Duodec.	313,8535	139,130	10′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 6′ = 1 Fathen; 24000′ = 1 Meile.
England. Fufs Duodec. . . .	304,7945	135,114	
Frankfurt. Fufs Duodec. . .	284,6000	126,162	10,5′ = 1 Ruthe; 1 Elle = 23,0609″ = 547,3 Millimetr.
Frankreich. Meter.			
Alter Pariser Fufs Duodec.	324,8394	144,000	
Hamburg. Fufs Duodec. . . .	286,4903	127,000	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle.
Hannover. Fufs Duodec. . .	292,0947	129,484	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 25400′ = 1 Meile. Das Berglachter = 851,25 Par. Lin.
Hessen-Darmst. Fufs Dec. . .	250,0000	110,824	10′ = 1 Klftr.; 24″ = 1 Elle; 3000 Klftr. = 1 Meile.
Hessen-Kassel. Neuer Fufs Duodec. = 11 rheinl. Zoll	287,6991	127,538	1 Rthe = 3,9887 Meter; 1 Elle = 570,4 Millimetr. 26000′ = 1 Meile.
Lübeck. Fufs Duodec. . . .	291,0000	129,000	16′ = 1 Rthe; 1 Elle = 255,25 Par. Lin.
Nassau. Fufs Duodec.	287,8400	127,598	1 Rthe = 5 Meter; 1 Elle = 555,5 Millimetr.
Niederlande. Meter (Elle) . .			
Norwegen. rheinl. F. Duodec.			
Oestreich. Wiener F. Duodec.	316,1109	140,126	10′ = 1 Rthe; 2,465′ = 1 Elle.
Preufsen. rheinl. F. Duodec.	313,8535	139,130	12′ = 1 Rthe; 1 Elle = $25\frac{1}{2}$ Z. = 666,82 Millimetr. 1 Fathen = 6′; 1 Berglachter = 80 Zoll.
Rom. Fufs der alten Römer	295,9	131,14	
Russland. Englischer F. . .	304,7945	135,114	
Sachsen. Fufs Duodec. . . .	283,1901	125,537	$15\frac{1}{6}$′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 1 Berglachter = 2 Metr. 32000′ = 1 Meile.
Sachs.-Weimar. F. Duodec.	281,9787	125,000	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 26096′ = 1 Meile.
Schweden. Fufs Duodec. u. Dec.	296,9010	131,615	
Schweiz. Neuer Fufs Dec. wie Baden	300,0000	132,989	16000′ = 1 Wegstunde.
Spanien. Castilianischer Fufs Duodec.	282,6553	125,300	
Würtemberg. Fufs Dec. . .	286,4903	127,000	10′ = 1 Rthe; 1 Elle = 2,144′ = 614,235 Millimetr.

II. Vergleichung einiger Fufsmaafse unter einander und mit dem Meter (Hülsse, Sammlung mathematischer Tafeln).

Meter.	Pariser Fufs.	England, Russland. Fufs.	Preufsen. Dänemark. rheinl. F.	Baiern. Fufs.	Hannover. Fufs.	Sachsen. Fufs.	Braun-schweig. Fufs.	Hessen-Kassel. Nassau. F.	Würtem-berg. Ham-burg. Fufs.	Baden. Schweiz. Fufs.	Oestreich. Wiener Fufs.	Frankfurt. Fufs.	Hessen-Darmstadt. Fufs.
1	3,078444	3,280899	3,186199	3,426310	3,423547	3,531197	3,504316	3,475854	3,490519	3,333333	3,163446	3,514938	4,000000
0,3248394	1	1,065765	1,035003	1,113000	1,112103	1,147072	1,138340	1,129094	1,133858	1,082798	1,027612	1,141390	1,299358
0,3047945	0,9382928	1	0,9711361	1,044320	1,043478	1,076290	1,068096	1,059421	1,063891	1,015982	0,9642010	1,070957	1,219178
0,3138535	0,9661806	1,029722	1	1,075359	1,074492	1,108279	1,099842	1,090909	1,095512	1,046178	0,9928588	1,102788	1,255414
0,2918592	0,8984722	0,9575606	0,9299217	1	0,9991937	1,030612	1,022767	1,014460	1,018740	0,9728640	0,9232809	1,025506	1,167437
0,2920947	0,8991973	0,9583333	0,9306721	1,000807	1	1,031444	1,023592	1,015279	1,019562	0,9736491	0,9240260	1,026334	1,168379
0,2831901	0,8717847	0,9291180	0,9023000	0,9702968	0,9695144	1	0,9923874	0,9843273	0,9884803	0,9439668	0,8958565	0,9950460	1,132760
0,2853624	0,8784722	0,9362453	0,9092216	0,9777400	0,9769516	1,007671	1	0,9918781	0,9960630	0,9512081	0,9027287	1,002679	1,141590
0,2876991	0,8856655	0,9439117	0,9166667	0,9857461	0,9849513	1,015922	1,008188	1	1,004219	0,9589969	0,9101206	1,010890	1,150796
0,2864903	0,8819444	0,9399459	0,9128154	0,9816046	0,9808131	1,011654	1,003953	0,9957986	1	0,9549678	0,9062968	1,006642	1,145961
0,3000000	0,9235332	0,9842697	0,9558598	1,027893	0,027064	1,059359	1,051297	1,042756	1,047156	1	0,9490339	1,054107	1,200000
0,3161109	0,9731299	1,037128	1,007193	1,083094	1,082221	1,116250	1,107753	1,098756	1,103391	1,053703	1	1,110720	1,264400
0,2846000	0,8761252	0,9337440	0,9067924	0,9751274	0,9743447	1,004979	0,9973285	0,9892282	0,9934017	0,9486667	0,9003168	1	1,138400
0,2500000	0,769611	0,8202247	0,7965497	0,8565775	0,8558867	0,8827992	0,8760790	0,8689635	0,9726297	0,8333333	0,7908615	0,8787345	1

III. Vergleichung einiger Quadratfufse unter einander und mit dem Quadrat-Meter.

Q. Metre.	Pariser Q. F.	England. Russland. Q. F.	Preufsen. Dänemark. rheinl. Q. F.	Baiern. Q. F.	Hannover. Q. F.	Sachsen. Q. F.	Braun-schweig. Q. F.	H. Kassel. Nassau. Q. F.	Würtem-berg. Ham-burg. Q. F.	Baden. Schweiz. Q. F.	Oestreich. Wiener Q. F.	Frankfurt. Q. F.	Hessen-Darmstadt. Q. F.
1	9,476817	10,76430	10,15187	11,73960	11,72067	12,46936	12,28023	12,08156	12,18372	11,11111	10,00739	12,35479	16,00000
0,1055207	1	1,135856	1,071232	1,238770	1,236773	1,315775	1,295818	1,274854	1,285635	1,172452	1,055987	1,302770	1,688330
0,09289969	0,8803934	1	0,9431053	1,090605	1,088847	1,158399	1,140829	1,22373	1,131864	1,032219	0,9296836	1,146950	1,486394
0,09850405	0,9335049	1,060327	1	1,156398	1,154534	1,228282	1,209652	1,190083	1,200146	1,094489	0,9857686	1,216142	1,576064
0,08518180	0,8072523	0,9169223	0,8647543	1	0,9983880	1,062162	1,046052	1,029129	1,037832	0,9464644	0,8524476	1,051661	1,362906
0,08531933	0,8085557	0,9184028	0,8661505	1,001615	1	1,063877	1,047741	1,030791	1,039507	0,9479926	0,8538240	1,053361	1,365108
0,08019661	0,7600086	0,8632602	0,8141453	0,9414759	0,9399582	1	0,9848327	0,9689002	0,9770933	0,8910734	0,8025589	0,9950460	1,283145
0,08143171	0,7717134	0,8765553	0,8266839	0,9559755	0,9544345	1,015401	1	0,9838222	0,9921415	0,9047968	0,8149191	1,005364	1,302907
0,08277076	0,7844034	0,8909692	0,8402778	0,9716954	0,9701290	1,032098	1,016444	1	1,008456	0,9196751	0,8283195	1,021898	1,324331
0,08207671	0,7778260	0,8834982	0,8332319	0,9635475	0,9619943	1,023444	1,007921	0,9916148	1	0,9119635	0,8213738	1,013328	1,313228
0,09000000	0,8529136	0,9687869	0,9136681	1,056564	1,054861	1,122242	1,105221	1,087340	1,096535	1	0,9006653	1,111142	1,440000
0,09992613	0,9469817	1,075635	1,014437	1,173093	1,171202	1,246014	1,227116	1,207264	1,217472	1,110290	1	1,233659	1,598818
0,08099717	0,7675953	0,8718778	0,8222725	0,9508742	0,9493412	1,009982	0,9946634	0,9785720	0,9868470	0,8999684	0,8105706	1	1,295043
0,06250000	0,5923013	0,6727686	0,6344917	0,7337253	0,7325425	0,7793374	0,7675145	0,7550977	0,7614821	0,6944446	0,6254621	0,7721747	1

Um sowohl allzu grofse Zahlen, wie allzu kleine Brüche zu vermeiden, wird nicht stets die gleiche Länge als Einheit angenommen, aber die zu diesem Zwecke gewählten Unterabtheilungen und Multipla müssen in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen, damit die Reductionen möglichst leicht zu bewerkstelligen sind. In dieser Beziehung ist das französische Maafssystem das vollkommenste und vollständig consequent durchgeführt. Es bietet aufserdem noch die grofse Bequemlichkeit dar, dass die Gewichte in einfachem Verhältniss zu den Cubikmaafsen stehen (s. Art. Gewichte, Bd. III, S. 482).

Die Multipla und Unterabtheilungen des Meters sind nach dem Decimalsystem geordnet, die Multipla werden durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter bezeichnet; es sind:

10 Meter = 1 Decameter,
100 » = 1 Hectometer,
1000 » = 1 Kilometer,
10000 » = 1 Myriameter,
4 Kilometer = 1 französ. Meile (*lieue de poste*) = 12745 preufs. Fufs.

Die Unterabtheilungen des Meters werden durch Vorsetzung der lateinischen Zahlwörter bezeichnet:

$1/_{10}$ Meter = 1 Decimeter,
$1/_{100}$ » = 1 Centimeter (1^{cm}),
$1/_{1000}$ » = 1 Millimeter (1^{mm}).

Das französische Längenmaafs ist in Belgien, den Niederlanden und der Lombardei unverändert eingeführt. Der in Baden und der Schweiz gesetzlich gültige Fufs ist auf das Metermaafs basirt; 10 badische oder schweizer Fufs, = 1 badischen Ruthe, haben die Länge von 3 Meter; der Fufs ist in 10 Zoll, der Zoll in 10 Linien getheilt. 2 badische Fufs oder 20 Zoll = 1 badische Elle.

In Hessen-Darmstadt hat man die Länge von 3 Metern in 12 Fufs, den Fufs in 10 Zoll und den Zoll in 10 Linien getheilt. Die darmstädter Klafter hat 10 darmstädter Fufs. Es sind daher 5 badische Ruthen = 6 darmstädtischen Klaftern. Die darmstädtische Elle hat 24 Zoll, ist daher der badischen Elle gleich.

In Preufsen ist im Jahre 1816 der rheinländische Fufs als gesetzliches Längenmaafs eingeführt und, genau mit dem Pariser Fufs verglichen, bei 16,25° C. auf 313,8535 Millimeter bestimmt worden.

12 rheinl. Fufs = 1 preufs. Ruthe,

24000 rheinl. Fufs = 2000 preufs. Ruthen = 1 preufs. Meile = 7532,4 Meter,

23640 rheinl. Fufs = 1970 preufs. Ruthen = 7416 Meter = einer deutschen oder geographischen Meile, wovon 15 auf einen Aequatorgrad gehen.

Zu derselben Zeit wurde in Oestreich der Wiener Fufs allgemein eingeführt, nachdem er ebenfalls genau mit dem Meter ver-

glichen war. Der östreichische Fufs ist noch etwas gröfser, als der rheinländische, er hat 316,1109 Millimeter Länge bei 16,25° C.

6 Wiener Fufs = 1 östr. Klafter,

24000 Wiener Fufs = 4000 östr. Klafter = 1 östr. Postmeile = 24174 preufs. Fufs.

Das englische Maafssystem hat zur unveränderlichen Grundlage die Länge des Secundenpendels, welche auf dem Meeresspiegel in der Breite von London 39,1393 engl. Zoll beträgt. Diese Länge auf eine Messingstange bei 62° F. = 16,67° C. aufgetragen, wird Yard genannt.

1 Yard = 3 engl. Fufs = 12 Zoll = 144 Linien,

2 Yards = 6 engl. Fufs = 1 Fathom (Faden),

5,5 Yards = 1 engl. Ruthe (rod),

1760 Yards = 1 engl. Meile = 1609,315 Meter = 5307 preufs. Fufs.

Die Seemeile ist 5562 Meter lang, also gröfser als die englische Landmeile.

Der Einheit des russischen Maafses ist der dem englischen vollkommen gleiche russische Fufs, der zwar auch in 12 Zoll, aber nur in 120 Linien (1 Zoll = 10 Linien) getheilt wird.

28 russische Zoll = 1 Arschine (Elle),

7 russische Fufs = 1 Sashen (Faden),

3500 Fufs = 1500 Arschinen = 1 Werst = 3400 rheinl. Fufs.

Zur bequemeren Vergleichung der üblichsten, sowohl Längenmaafse als Cubik- oder Hohlmaafse, folgen hier einige Tafeln, welche in dieser Form von Buff zusammengestellt worden sind:

I. Gröfse verschiedener Längenmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Gröfse in Millimeter.	Gröfse in Pariser Linien.	Andere bemerkenswerthe Maafse.
Meter	1000	443.296	
Baden. Fufs Dec.	300	132,989	10′ = 1 Ruthe; 2′ = 1 Elle; 29629 $^{17}/_{27}$′ = 1 Meile.
Baiern. Fufs Duodec.	291,8592	129,380	10′ = 1 Rthe; 1 Elle = 833,01 Millimeter.
Belgien. Meter. (s. dieses) .	. . .	. . .	1 brab. Elle = 699,2 Millimetr.
Braunschweig. Fufs Duodec.	285,3624	126,500	16′ = 1 Ruthe; 2′ = 1 Elle; 26000′ = 1 Meile.
Bremen. Fufs Duodec. . . .	289,3507	128,268	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle.
Dänemark rheinl. F. Duodec.	313,8535	139,130	10′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 6′ = 1 Fathen; 24000′ = 1 Meile.
England. Fufs Duodec. . . .	304,7945	135,114	
Frankfurt. Fufs Duodec. . .	284,6000	126,162	10,5′ = 1 Ruthe; 1 Elle = 23,0609″ = 547,3 Millimetr.
Frankreich. Meter.			
Alter Pariser Fufs Duodec.	324,8394	144,000	
Hamburg. Fufs Duodec. . . .	286 4903	127,000	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle.
Hannover. Fufs Duodec. . .	292,0947	129,484	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 25400′ = 1 Meile. Das Berglachter = 851,25 Par. Lin.
Hessen-Darmst. Fufs Dec. . .	250,0000	110,824	10′ = 1 Klftr.; 24″ = 1 Elle; 3000 Klftr. = 1 Meile.
Hessen-Kassel. Neuer Fufs Duodec. = 11 rheinl. Zoll	287,6991	127,538	1 Rthe = 3,9887 Meter; 1 Elle = 570,4 Millimetr. 26000′ = 1 Meile.
Lübeck. Fufs Duodec. . . .	291,0000	129,000	16′ = 1 Rthe; 1 Elle = 255,25 Par. Lin.
Nassau. Fufs Duodec.	287,8400	127,598	1 Rthe = 5 Meter; 1 Elle = 555,5 Millimetr.
Niederlande. Meter (Elle) . .			
Norwegen. rheinl. F. Duodec.			
Oestreich. Wiener F. Duodec.	316,1109	140,126	10′ = 1 Rthe; 2,465′ = 1 Elle.
Preufsen. rheinl. F. Duodec.	313,8535	139,130	12′ — 1 Rthe; 1 Elle = 25 $^{1}/_{2}$ Z. = 666,82 Millimetr. 1 Fathen = 6′; 1 Berglachter = 80 Zoll.
Rom. Fufs der alten Römer	295,9	131,14	
Russland. Englischer F. . .	304,7945	135,114	
Sachsen. Fufs Duodec. . . .	283,1901	125,537	15 $^{1}/_{6}$′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 1 Berglachter = 2 Metr. 32000′ = 1 Meile.
Sachs.-Weimar. F. Duodec.	281,9787	125,000	16′ = 1 Rthe; 2′ = 1 Elle; 26096′ = 1 Meile.
Schweden. Fufs Duodec. u. Dec.	296,9010	131,615	
Schweiz. Neuer Fufs Dec. wie Baden	300,0000	132,989	16000′ = 1 Wegstunde.
Spanien. Castilianischer Fufs Duodec.	282,6553	125,300	
Würtemberg. Fufs Dec. . .	286,4903	127,000	10′ = 1 Rthe; 1 Elle = 2,144′ = 614,235 Millimetr.

II. Vergleichung einiger Fufsmaafse unter einander und mit dem Meter (Hülsse, Sammlung mathematischer Tafeln).

Meter.	Pariser Fufs.	England, Russland. Fufs.	Preufsen. Dänemark. rheinl. F.	Baiern. Fufs.	Hannover. Fufs.	Sachsen. Fufs.	Braun-schweig. Fufs.	Hessen-Kassel. Nassau. F.	Würtem-berg.Ham-burg. Fufs.	Baden. Schweiz. Fufs.	Oestreich. Wiener Fufs.	Frankfurt. Fufs.	Hessen-Darmstadt. Fufs.
1	3,078444	3,280899	3,186199	3,426310	3,423547	3,531197	3,504316	3,475854	3,490519	3,333333	3,163446	3,514938	4,000000
0,3248394	1	1,065765	1,035003	1,113000	1,112103	1,147072	1,138340	1,129094	1,133858	1,082798	1,027612	1,141390	1,299358
0,3047945	0,9382928	1	0,9711361	1,044320	1,043478	1,076290	1,068096	1,059421	1,063891	1,015982	0,9642010	1,070957	1,219178
0,3138535	0,9661806	1,029722	1	1,075359	1,074492	1,108279	1,099842	1,090909	1,095512	1,046178	0,9928588	1,102788	1,255414
0,2918592	0,8984722	0,9575606	0,9299217	1	0,9991937	1,030612	1,022767	1,014460	1,018740	0,9728640	0,9232809	1,025506	1,167437
0,2920947	0,8991973	0,9583333	0,9306721	1,000807	1	1,031444	1,023592	1,015279	1,019562	0,9736491	0,9240260	1,026334	1,168379
0,2831901	0,8717847	0,9291180	0,9023000	0,9702968	0,9695144	1	0,9923874	0,9843273	0,9884803	0,9439668	0,8958565	0,9950460	1,132760
0,2853624	0,8784722	0,9362453	0,9092216	0,9777400	0,9769516	1,007671	1	0,9918781	0,9960630	0,9512081	0,9027287	1,002679	1,141590
0,2876991	0,8856655	0,9439117	0,9166667	0,9857461	0,9849513	1,015922	1,008188	1	1,004219	0,9589969	0,9101206	1,010890	1,150796
0,2864903	0,8819444	0,9399459	0,9128154	0,9816046	0,9808131	1,011654	1,003953	0,9957986	1	0,9549678	0,9062968	1,006642	1,145961
0,3000000	0,9235332	0,9842697	0,9558598	1,027893	0,027064	1,059359	1,051297	1,042756	1,047156	1	0,9490339	1,054107	1,200000
0,3161109	0,9731299	1,037128	1,007193	1,083094	1,082221	1,116250	1,107753	1,098756	1,103391	1,053703	1	1,110720	1,264400
0,2846000	0,8761252	0,9337440	0,9067924	0,9751274	0,9743447	1,004979	0,9973285	0,9892282	0,9934017	0,9486667	0,9003168	1	1,138400
0,2500000	0,769611	0,8202247	0,7965497	0,8565775	0,8558867	0,8827992	0,8760790	0,8689635	0,9726297	0,8333333	0,7908615	0,8787345	1

III. Vergleichung einiger Quadratfufse unter einander und mit dem Quadrat-Meter.

Q. Metre.	Pariser Q. F.	England. Russland. Q. F.	Preufsen. Dänemark. rheinl. Q.F.	Baiern. Q. F.	Hannover. Q. F.	Sachsen. Q. F.	Braun-schweig. Q. F.	H. Kassel. Nassau. Q. F.	Würtem-berg.Ham-burg. Q. F.	Baden. Schweiz. Q. F.	Oestreich. Wiener Q. F.	Frankfurt. Q. F.	Hessen-Darmstadt. Q. F.
1	9,476817	10,76430	10,15187	11,73960	11,72067	12,46936	12,28023	12,08156	12,18372	11,11111	10,00739	12,35479	16,00000
0,1055207	1	1,135856	1,071232	1,238770	1,236773	1,315775	1,295818	1,274854	1,285635	1,172452	1,055987	1,302770	1,688330
0,09289969	0,8803934	1	0,9431053	1,090605	1,088847	1,158399	1,140829	1,22373	1,131864	1,032219	0,9296836	1,146950	1,486394
0,09850405	0,9335049	1,060327	1	1,156398	1,154534	1,228282	1,209652	1,190083	1,200146	1,094489	0,9857686	1,216142	1,576064
0,08518180	0,8072523	0,9169223	0,8647543	1	0,9983880	1,062162	1,046052	1,029129	1,037832	0,9464644	0,8524476	1,051661	1,362906
0,08531933	0,8085557	0,9184028	0,8661505	1,001615	1	1,063877	1,047741	1,030791	1,039507	0,9479926	0,8538240	1,053361	1,365108
0,08019661	0,7600086	0,8632602	0,8141453	0,9414759	0,9399582	1	0,9848327	0,9689002	0,9770933	0,8910734	0,8025589	0,9950460	1,283145
0,08143171	0,7717134	0,8765553	0,8266839	0,9559755	0,9544345	1,015401	1	0,9838222	0,9921415	0,9047968	0,8149191	1,005364	1,302907
0,08277076	0,7844034	0,8909692	0,8402778	0,9716954	0,9701290	1,032098	1,016444	1	1,008456	0,9196751	0,8283195	1,021898	1,324331
0,08207671	0,7778260	0,8834982	0,8332319	0,9635475	0,9619943	1,023444	1,007921	0,9916148	1	0,9119635	0,8213738	1,013328	1,313228
0,09000000	0,8529136	0,9687869	0,9136681	1,056564	1,054861	1,122242	1,105221	1,087340	1,096535	1	0,9006653	1,111142	1,440000
0,09992613	0,9469817	1,075635	1,014437	1,173093	1,171202	1,246014	1,227116	1,207264	1,217472	1,110290	1	1,233659	1,598818
0,08099717	0,7675953	0,8718778	0,8222725	0,9508742	0,9493412	1,009982	0,9946634	0,9785720	0,9868470	0,8999684	0,8105706	1	1,295043
0,06250000	0,5923013	0,6727686	0,6344917	0,7337253	0,7325425	0,7793374	0,7675145	0,7550977	0,7614821	0,6944446	0,6254621	0,7721747	1

IV. Vergleichung einiger Cubik-Fufse unter einander und mit dem Cubik-Metre.

C. Meter [1]).	Pariser C. Fufs.	England. Russland. C. F.	Preufsen. Dänemark. rheinl. C. F.	Baiern. C. F.	Hannover. C. F.	Sachsen. C. F.	Braun-schweig. C. F.	H. Kassel. Nassau. C. F.	Würtem-berg. Ham-burg. C. F.	Baden. Schweiz. C. F.	Oestreich. Wiener C. F.	Frankfurt. C. F.	Hessen-Darmstadt. C. F.
1	29,17385	35,31658	32,34587	40,22350	40,12627	44,03176	43,03380	41,99374	42,52752	37,03704	31,65785	43,42633	64,00000
0,03427727	1	1,210556	1,108728	1,378752	1,375419	1,509288	1,475081	1,439431	1,457727	1,269529	1,085145	1,486968	2,193745
0,02831531	0,8260668	1	0,9158836	1,138941	1,136188	1,246773	1,218515	1,189066	1,204180	1,048715	0,8964019	1,228335	1,812180
0,03091584	0,9019342	1,091842	1	1,243543	1,240538	1,361279	1,330426	1,298272	1,314774	1,145031	0,9787291	1,341137	1,983175
0,02486109	0,7252938	0,8780087	0,8041537	1	0,9975830	1,094678	1,069867	1,044010	1,057281	0,9207812	0,7870486	1,078486	1,591108
0,02492133	0,7270511	0,8801360	0,8061021	1,002423	1	1,097330	1,072459	1,046540	1,059842	0,9230121	0,7889556	1,081105	1,594963
0,02271088	0,6625639	0,8020706	0,7346033	0,9135110	0,9113031	1	0,9773355	0.9537149	0,9658375	0,8411438	0,7189776	0,9852112	1,453496
0,02323755	0.6779288	0,8206707	0,7516389	0,9346955	0,9324363	1.023190	1	0,9758317	0,9882354	0,8606500	0,7356508	1,008058	1,487202
0,02381307	0,6947190	0,8409962	0,7702546	0,9578450	0,9555299	1,048531	1,024767	1	1,012711	0,8819656	0,7538706	1,033026	1,524035
0,02351418	0.6859993	0,8304405	0,7605868	0,9458227	0,9435366	1,035371	1,011905	0,9874486	1	0,8708957	0,7444084	1,020058	1,504909
0,02700000	0,7876940	0,9535476	0,8733386	1,086034	1,083409	1,188857	1,161913	1,133831	1,148243	1	0,8547619	1,171262	1,728000
0,03158774	0,9215362	1,115571	1,021733	1,270570	1,267499	1,390864	1,359341	1,326488	1,343349	1,169916	1	1,370228	2,021615
0,02305179	0,6725100	0,8141105	0,7456305	0,9272236	0,9249829	1,015011	0,9922322	0,9680310	0,9803352	0,8537700	0,7297703	1	1,473760
0,01562500	0,4558415	0,5518216	0,5054044	0,6284929	0,6269734	0,6879961	0,6724033	0,6561526	0,6644920	0,5787040	0,4946528	0,6785370	1

[1]) Das C. Meter unter dem Namen Stere bildet die Einheit des französischen Holzmaafses.
0,001 C. M. = 1 C. Decimetr. gilt als Einheit der metrischen Holzmaafse, und wird Litre genannt.
1 Litre = 1000 C. Centimetr. = 50,412416 Par. C. Zoll = 55,894 preufs. C. Z.; 100 Litres = 1 Hectolitre.

V. Gröfse verschiedener Feldmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Gröfse in Q.Decamet. (Are [1]).	Andere bemerkenswerte Maafse.
Baden. Morgen = 400 Q. Ruthen . . .	36,000	1 Q. Ruthe = 9 Q. Meter.
Baiern. Tagewerk = 400 Q. Ruthen .	34,073	1 Q. R. = 8,518 Q. M.
Belgien, wie Frankreich.		
Braunschweig. Feldmorgen = 120 Q. R. .	25,016	1 Q. R. = 20,847 Q. M.
England. Acre = 160 Q. Ruth. (rod) = 4 Viertel (rod of land)	40,467	1 Q. R. = 25,292 Q. M.
Frankfurt. Feldmorgen = 160 Q. Ruth. .	20,249	1 Q R. = 12,656 Q. M.
Frankreich. Hectare = 100 Ares (Q. Dec.)	100,000	1 Q. Decamet. = 100 Q. M
Hannover. Morgen = 120 Q. Ruthen . .	26,210	1 Q. R. = 21,842 Q. M.
Hessen-Darmstadt. Morgen = 4 Viertel = 400 Q. Klafter	25,000	1 Q. Klafter = 6,250 Q. M.
Hessen-Kassel. Acker = 150 Q. Ruthen	23,865	1 Q. R. = 15,900 Q. M.
Nassau. Morgen = 100 Q. Ruthen	25,000	1 Q. R. = 25,000 Q. M.
Niederlande, wie Frankreich.		
Oestreich. Wiener Joch = 1600 Q. Klafter	57,557	1 Q. Klafter = 3,597 Q. M.
Preufsen. Morgen = 180 Q. Ruthen . . .	25,532	1 Q. R. = 14,185 Q. M.
Sachsen. Acker = 300 Q. Ruthen	55,342	1 Q. R. = 18,447 Q. M.
Schweiz, wie Baden.		
Würtemberg. Morgen = 384 Q. Ruthen .	31,517	1 Q. R. = 8,208 Q. M.

[1]) Die Are = 100 Quadr. Meter ist die Einheit des jetzigen französischen Feldmaafses.

VI. Gröfse verschiedener Hohlmaafse.

Bezeichnung des Maafses.	Gröfse in Liter.	Andere bemerkenswerthe Maafse.
Baden. Maafs = 4 Schoppen = $\frac{1}{18}$ C. F.	1,500	100 Maafs = 1 Ohm.
Malter	150,000	100 Maafs (Meslein) = 10 Sester = 1 Malter.
Baiern. Maafskanne = 0,043 C. F.	1,069	64 Maafskannen = 1 Eimer.
Scheffel	222,358	208 Maafskannen = 6 Metzen = 1 Scheffel.
England. Imper. Gall. = 277,274 C. Z. = 4 Quarts = 8 Pints	4,543458	64 Gall. = 8 Bushels = 1 Quart.
1 Pinte (Flüssigkeitsmaafs)	0,568	1 Bushel gehäuft (das Kohlenmaafs) hält 46,13 Liter.
1 Quarter (Getreidemaafs)	290,781	36 solcher Bush. = 1 Chaldron.
Frankfurt. Aichmaafs = 4 Schopp.	1,793	80 Maafs = 20 Viertel = 1 Ohm.
Malter	114,752	64 Maafs oder Gescheid = 16 Sechter = 1 Simmer = 1 Malt.
Frankreich, Belgien, Niederlande. Liter	1,000	100 Liter = 1 Hectoliter, für Flüssigkeiten und Früchte.
Hamburg. Kanne = 2 Quartier = 4 Oesel	1,805	80 Kannen = 40 Stübchen = 20 Viertel = 4 Anker = 1 Ohm.
Himte (Fruchtmaafs) = 4 Spint = $\frac{1}{2}$ Fafs	26,325	
Hannover. Kanne = 2 Quartier = 4 Nösel	1,947	80 Kannen = 4 Anker = 1 Ohm.
2 K. = 1 Stübchen = 270 C-Z.		8 Kannen = 1 Himten (Fruchtmaafs).
Himten (Fruchtmaafs) = 1,25 C. F.	31,152	6 Himten = 1 Malter; 8 Malter = 1 Wispel.
Hessen-Darmstadt. Maafs = 4 Schoppen = 128 C. Z.	2,000	80 Maafs = 4 Viertel = 1 Ohm.
Malter = 8192 C. Z.	128,000	64 Maafs od. Gescheid = 16 Kumpf = 4 Simmer = 1 Malt.
Oestreich. Wiener Maafs = 4 Seidel = 0,0448 C. F.	1,415	
Wiener Metzen (Fruchtmaafs) = 1,9471 C. C.	61,505	
Preufsen. Quart = 64 C. Z.	1,145	120 Quart = 4 Anker = 1 Ohm.
Scheffel = 3072 C. Z.	54,962	48 Q. = 16 Metzen = 1 Scheffel. 4 Scheffel = 1 Tonne
Sachsen. Dresdener Kanne	0,937	72 Kannen = 1 Eimer.
Dresd. Scheffel = 7900 C. Z.	103,829	1 Scheffel = 4 Quart = 16 Metz. 12 Scheffel = 1 Malter.
Schweden. Kanne = 0,1 C. F.	2,617	
Schweiz, wie Baden.		
Würtemberg. Hell-Eichmaafs = $78\frac{1}{8}$ C. Z.	1,837	160 Maafs = 1 Eimer; 1 Eimer = 16 Imi.
Scheffel = 7537 C. Z.	177,226	1 Scheffel = 4 Simri = 16 Vierling.

V.

Maceriren, von *macerare*, zart, weich, mürbe machen, nennt man das Einweichen gewisser Substanzen in Wasser, Alkohol oder einer andern Flüssigkeit ohne Erhöhung der Temperatur, wobei eine Extraction bezweckt wird. *Wp.*

Macisöl s. Muskatblüthöl.

Madarin s. **Mudarin**.

Madhucabutter syn. mit **Galambutter**.

Madiaöl s. **Fette**, Bd. III., S. 100.

Madiasäure[1]. Eine von Luck aus dem Oel des Samens der *Madia sativa* dargestellte feste fette Säure. Für die Zusammensetzung dieser Säure giebt Luck die Formel: $HO . C_{32}H_{30}O_3$; auf die angeführten Analysen passen fast gleich gut die Formeln der Margarinsäure ($HO . C_{34}H_{33}O_3$) oder der Palmitinsäure ($HO . C_{32}H_{31}O_3$).

Um die Säure darzustellen, wird das Madiaöl mit Kalilauge verseift, die Seife ausgesalzen, durch Weinsäure zersetzt, und die feste Säure aus Weingeist umkrystallisirt. Die mehrmals umkrystallisirte Säure wird mit kohlensaurem Natron verseift, die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, um aus dem Bleisalz durch Aether eine geringe Menge eines darin löslichen Salzes auszuziehen. Durch Zersetzung der Bleiseife mit Säure wird dann die reine Madiasäure gewonnen. Sie schmilzt bei 54 — 55° und erstarrt bei 52° zu einer blättrig krystallinischen Masse; sie löst sich in Alkohol, und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Die Untersuchung dieser Säure ist bis jetzt unvollständig geblieben. *Fe.*

Mafursäure syn. mit **Maleinsäure** (s. d.).

Magensaft, Labsaft, *Succus gastricus.* Wir verstehen unter diesem Namen das Secret, welches von den Labdrüsen der Magenschleimhaut abgesondert wird, sobald Speisen in den Magen gelangen. Dasselbe stellt im reinen filtrirten Zustande ein klares, durchsichtiges, farbloses Fluidum dar, von wässerig dünnflüssiger Consistenz und saurer Reaction. Es hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen säuerlich salzigen Geschmack. Als Formbestandtheile findet man in dem Magensafte Zellen aus den Labdrüsen, Kerne derselben und feine Molecüle, welche durch das Zerfallen jener Zellen frei wurden. Die Labzellen enthalten ein butterartiges Fett und Cholesterin in wechselnder Menge von 3,33 bis 18,10 Proc., aufserdem den eigenthümlichen Fermentkörper, das sogenannte Pepsin, welches den wesentlichsten Bestandtheil des Magensaftes ausmacht (F.).

Der reine Magensaft oder Labsaft ist arm an festen Bestandtheilen; er enthält deren 1 bis 1½ bis höchstens 2 Proc. Berzelius fand in dem von Beaumont gesammelten menschlichen Magensaft 1,27 Proc. festen Rückstand, Tiedemann und Gmelin[2] erhielten 1,95 Proc. aus dem Magensecret eines Hundes, welchem Kalksteinchen beigebracht waren, Leuret und Lassaigne 1,32 Proc., Blondlot[3] 1,00 Proc. bei einem Hunde mit Magenfistel. Frerichs fand bei einem Pferde 1,72 Proc., bei Hunden 1,80 und 1,15 Proc., Lehmann gewann bei letzteren 1,05 bis 1,48 Proc.

Das specif. Gew. des Labsaftes vom Menschen bestimmte Silliman zu 1,005. Lassaigne erhielt bei Hunden verschiedene Zahlen, je nachdem der Magen leer oder mit Nahrung gefüllt war. Die letzteren Werthe sind bedeutungslos, weil verdaute Stoffe dem Magensafte beigemengt waren und das specif. Gew. erhöhten. Der Magensaft enthält

[1] Annalen der Chemie u. Pharm., Bd. LIV, S. 124. — [2] Die Verdauung nach Versuchen Bd. I, S. 58. — [3] Traité de la digestion p. 250.

freie Säure, über deren Natur sehr verschiedenartige Ansichten aufgestellt sind. Prout [1]), welcher die ersten zuverlässigeren Versuche anstellte, gelangte zu dem Resultat, dass die freie Säure Salzsäure sey. Tiedemann und Gmelin, Braconnot, Lassaigne u. A. bestätigten die Prout'sche Angabe, welche daher lange Zeit für eine sicher constatirte Thatsache galt. Erst in neuester Zeit wurde nachgewiesen, dass die bei der Destillation des Magensaftes übergehende Salzsäure nicht im freien Zustande in dieser Flüssigkeit vorkomme, sondern durch die vorhandene Milchsäure aus den Chlormetallen des Magensaftes ausgetrieben werde. Lehmann wies nach, dass beim Verdunsten des Magensaftes im Vacuum Salzsäure übergeht, dass aber immer ein saurer Rückstand bleibt, welcher neben freier Milchsäure milchsauren Kalk und Chloralkalien enthält. Lehmann [2]) hat aus einer gröfseren Menge reinen Magensaftes milchsaure Salze dargestellt und durch Elementaranalysen und Atomgewichtsbestimmungen die Identität derselben mit der aus Zucker sich erzeugenden Milchsäure Engelhardt's nachgewiesen. Aufser der Milchsäure kommt in einzelnen Fällen noch freie Buttersäure vor. Tiedemann und Gmelin fanden sie im Magensaft von Pferden, Frerichs bei Pferden und beim Schafe. Sie bildet sich wahrscheinlich aus der Milchsäure.

Blondlot meinte, die saure Reaction des Magensaftes beruhe nicht auf dem Vorhandenseyn einer freien Säure, sondern sie rühre von saurer phosphorsaurer Kalkerde her. Er schloss dies hauptsächlich daraus, dass er gefunden zu haben glaubte, der Magensaft löse keinen kohlensauren Kalk auf. Das Letztere ist aber ein Irrthum. Dumas, Melsens und Bernard fanden nämlich, dass der Magensaft nicht blofs kohlensauren Kalk, sondern auch basisch phosphorsauren, ja selbst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung auflöst, Eigenschaften, welche eine Lösung von saurer phosphorsaurer Kalkerde nicht besitzt.

C. Schmidt [3]) hatte die Idee, dass im Magensaft eine gepaarte Säure vorkomme, deren negativer Bestandtheil Salzsäure, deren Paarling aber das sogenannte Pepsin sey. Diese Chlorpepsinwasserstoffsäure solle mit Albunin, Glutin, Chondrin etc. lösliche Verbindungen eingehen und so die Verdauung vermitteln. Die Existenz dieser Chlorpepsinwasserstoffsäure, so wie deren Verbindungen hat nicht nachgewiesen werden können; aufserdem sind die Mengenverhältnisse von Magensaft und verdauter Substanz keineswegs derartig, dass an eine stöchiometrische Verbindung beider gedacht werden könnte.

Als eine dem Magensaft der Vögel eigenthümliche Säure wurde von älteren Physiologen die Fluorwasserstoffsäure aufgeführt. Treviranus [4]) vermuthete die Gegenwart derselben nach einer Angabe von Brugnatelli [5]), dass Bergkrystall und Achat, in Röhren eingeschlossen, bei zehntägigem Verweilen im Magen von Hühnern angegriffen werde und 12 bis 14 Gran an Gewicht verliere. Treviranus beobachtete Aehnliches an einer Porcellanschale, in welcher Chymus von Hühnern aufbewahrt war. Die neueren Beobachtungen über diesen Gegenstand lieferten sämmtlich negative Resultate, Tiedemann und Gmelin,

[1]) Philosoph. Transact. for the year 1824. p. 45. — [2]) Berichte der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Bd. I, S. 100. — [3]) Annal. der Chemie und Pharmacie Bd. LXI, S. 311. — [4]) Dessen Biologie Bd. IV, S. 362. — [5]) Crell's Annal. 1787, Bd. I, S. 230.

Lehmann und Frerichs konnten keine Spur dieser Säure entdecken. Was die Quantität der freien Milchsäure im Magensaft betrifft, so wissen wir darüber wenig. Lehmann fand in sechs Versuchen 0,561 bis 0,908 Proc. Wahrscheinlich ist die Menge eine schwankende, ähnlich wie es sich mit dem Alkaligehalt des Speichels verhält.

Der feste Rückstand des Magensaftes besteht theils aus organischen, theils aus anorganischen Verbindungen. Die Quantität der ersteren ist sehr gering, ihre Zusammensetzung ist nicht genau gekannt. Ein Theil der organischen Substanz löst sich in absolutem Alkohol und wurde Osmazom genannt, weil er mit dieser im Fleischextract nachgewiesenen Materie grofse Aehnlichkeit hat. Ein anderer Theil löst sich nur in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd gefällt. Die Fällungen sind jedoch unvollständig, indem ein Theil der organischen Materie gelöst bleibt; aufserdem lässt sich durch Auswaschen der Niederschläge die organische Substanz von dem Chlorblei und Chlorsilber gröfseren Theils wieder trennen. Durch Siedhitze wird die wässerige Lösung nicht gefällt, auch erzeugt Kaliumeisencyanür in der sauren Flüssigkeit keine Trübung. Die organische Materie, deren Reactionen eben angegeben wurden, welche aber wahrscheinlich eine Gemenge verschiedenartiger Stoffe ist, stellt das Verdauungsprincip dar, unter dessen Einwirkung bei Gegenwart verdünnter Salzsäure, Milchsäure etc. geronnene eiweifsartige Stoffe leicht gelöst werden.

Schwann[1]) nannte die Materie, welche er durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff erhielt, Pepsin. Wasmann[2]) stellte letzteres dar, indem er das wässerige Extract der Magenschleimhaut durch essigsaures Bleioxyd fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte, filtrirte, die Lösung vorsichtig bei 35° zur Syrupsconsistenz einengte und mit absolutem Alkohol fällte. Der weifse Niederschlag sollte das reine Pepsin seyn. $\frac{1}{60000}$ desselben, in angesäuertem Wasser gelöst, verdaute geronnenes Eiweifs in 6 bis 8 Stunden. Die chemische Constitution dieser Substanz ist uns unbekannt, die Elementaranalyse, welche A. Vogel[3]) anstellte, ist ohne Werth, weil wir nicht wissen, ob wir es mit einer einfachen Materie oder einem Gemenge mehrerer zu thun haben.

Das Verdauungsprincip verliert in der Siedhitze, durch Zusatz von concentrirten Säuren, kaustischem Alkali etc., seine Wirksamkeit für immer, dieselbe wird aufserdem behindert durch Alkohol, Quecksilber-Kupfersalze etc. Seine Wirkung beruht, wie die der Fermentkörper, in der Umsetzung seiner Elemente, welche auf die zu verdauenden Substanzen übertragen wird. Unerlässlich ist die Gegenwart einer verdünnten Säure; neutraler oder alkalischer Magensaft besitzt keine verdauende Kraft.

Der andere Theil des festen Rückstandes vom Magensaft besteht aus anorganischen Verbindungen. Unter der letzteren sind vorwiegend die Chlormetalle, und zwar Chlornatrium, nebst kleineren Quantitäten von Chlorcalcium, Chlormagnesium und Spuren von Eisenchlorür. Phosphorsaure Kalkerde findet sich in sehr geringer Menge, schwefel-

[1]) Müller's Archiv 1836, S. 68. — [2]) De digestione nonnulla, Berolini 1839. — [3]) Münchener gelehrte Anzeigen 1842, 5. Mai.

saure und phosphorsaure Alkalien fehlen gänzlich; eben so Ammoniaksalze. Das Verhältniss, in welchem die Mineralbestandtheile des Magensaftes zu den organischen stehen, scheint schwankend zu seyn. Gmelin fand im Magensaft eines Pferdes 1,05 Proc. organische und 0,55 Proc. anorganische Stoffe, Frerichs dagegen 0,98 Proc. organische und 0,74 Proc. anorganische, in dem eines Hundes 0,72 Proc. organische und 0,43 Proc. anorganische, Lehmann 0,86 bis 0,99 Proc. organische und 0,38 bis 0,56 Proc. anorganische Materie.

Abnorme Bestandtheile des Magensaftes. — Man beobachtet im Allgemeinen selten fremdartige Beimengungen des Magensaftes; vielleicht kommen sie häufiger vor, allein die Gelegenheit, Untersuchungen dieser Art anzustellen, ist selten und wird noch seltener benutzt. Man kennt als anomale Stoffe im Magensaft:

1) Den Schleim, welcher in geringer Menge zwar immer vorkommt, beim Magencatarrh aber in excessiver Weise sich ansammelt. Er giebt meistens Veranlassung zu abnormen Umsetzungsprocessen der Kohlehydrate, zur Bildung von Milchsäure und Buttersäure, mitunter auch von Essigsäure.

2) Gallenbestandtheile. Sie gelangen vom Duodenum aus in den Magen, wo der Farbstoff durch die freie Säure gewöhnlich grün gefärbt wird.

3) Harnbestandtheile. Nach Unterdrückung der Harnabsonderung werden excrementitielle Bestandtheile des Urins nicht selten von den Magenwandungen abgesondert. In der Regel erscheint indess der Harnstoff hier nicht als solcher, sondern in der Form des kohlensauren Ammoniaks.

Die Fälle, wo man auch Harnsäure und die Extractivstoffe des Harns im Erbrochenen nachweisen konnte, sind wahrscheinlich sämmtlich simulirt, der Harn war nicht von den Magendrüsen abgesondert, sondern getrunken.

Schliefslich noch ein paar Worte über die Gewinnung des Magensaftes für die chemische Untersuchung. Sie wurde auf sehr verschiedene Weise bewerkstelligt und daher rühren zum Theil die abweichenden Resultate. Man kann sich Magensaft auf drei Weise verschaffen: 1) durch Anlegung von Magenfisteln und Reizung der Magenschleimhaut mittelst einer Sonde oder durch Einbringung von Knochenstückchen etc. 2) Man lässt Thiere fasten, giebt ihnen alsdann Knochen oder andere schwer verdauliche Dinge und tödtet sie hierauf. 3) Durch Digeriren der Magenschleimhaut mit Wasser, sogenannter künstlicher Magensaft. Die nach der ersten und zweiten Methode gesammelte Flüssigkeit ist Magensaft, vermischt mit Speichel, die auf dem dritten Wege gewonnene enthält viele fremdartige Stoffe, besonders Eiweifs.

Um die Resultate der Untersuchung zu beurtheilen, muss also die Art der Gewinnung berücksichtigt werden. *F.*

Magensteine s. Concretionen. Bd. II, S. 347.

Magisterium bismuthi, *M. marcasitae*, *Subnitras bismuthicus*, *Bismuthum subnitricum praecipitatum*, *Marcasita alba s. Hispanica*, *Blanc d'Espagne*, basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthweifs, spanisches Weifs.

Im Wesentlichen besteht die Darstellung dieses pharmaceutischen

Präparats darin, dass man Wismuthmetall in Salpetersäure auflöst, die gesättigte Lösung mit einer grofsen Menge Wasser vermischt und den dadurch entstehenden Niederschlag abfiltrirt, aussüfst und trocknet. Um indess die gröfstmögliche Menge desselben zu erhalten und ein Präparat von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, hat man Mehreres zu beobachten. Nach den Versuchen von Becker ist folgendes Verfahren am vortheilhaftesten.

Man sättigt Salpetersäure von 1,3 oder besser von 1,25 specif. Gew. in einem Kolben mit metallischem Wismuth, welches man anfangs in linsengrofsen Stücken, späterhin als Pulver in der Weise zusetzt, dass nicht eher wieder eine neue Portion in die Säure kommt, als bis die vorhergehende aufgelöst ist. Eine Erwärmung der Flüssigkeit findet nicht statt, aber es ist gut, sie öfters umzuschütteln und das bei der Auflösung sich entwickelnde Stickstoffoxydgas in der Flüssigkeit möglichst eingepresst zu erhalten. Dies geschieht, indem man den Hals des Kolbens mittelst eines Korkes mit einer zweischenkligen Röhre versieht, deren einer Schenkel in Quecksilber taucht. Mit dem Zusatz des Metalls wird so lange fortgefahren, bis sich in der Auflösung ein weifser, pulveriger Körper, basisch salpetersaures Wismuthoxyd, zu zeigen anfängt. Alsdann lässt man die Flüssigkeit sich klären und giefst sie hernach klar ab in so viel Wasser von $+ 40^0 — 45^0$ R., dass dieses die 24fache Menge des in der Lösung befindlichen neutralen salpetersauren Wismuthoxyds ausmacht. Den durch das Wasser hervorgebrachten Niederschlag lässt man absetzen, giefst drei Viertel der klaren, sauren Mutterlauge ab und schüttet dann wieder eben so viel Wasser von $+ 40^0 — 45^0$ hinzu. Das Gemisch, welches man zuerst öfters umrührt, klärt sich nach mehreren Stunden. Den gröfsten Theil der überstehenden Lauge zieht man mit dem Heber ab und filtrirt den Rest. Der Niederschlag auf dem Filter wird so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende Lakmuspapier nicht mehr röthet; dann lässt man ihn ohne Anwendung von Wärme auf öfters erneuertem Fliefspapier trocknen.

Auf die angeführte Weise geben 100 Thle. Metall 100—110 Thle. des fraglichen Präparats.

Becker hat gezeigt, dass die Beachtung aller angegebenen Einzelheiten von Wichtigkeit ist. Salpetersäure von einem geringeren specif. Gew. als 1,3 oder 1,25 lässt sich nicht gut mit Wismuth vollständig sättigen; man erleidet in Folge dessen einen Verlust an Niederschlag, denn die Menge desselben ist um so geringer, je mehr freie Säure sich in der Auflösung befindet. Aber auch stärkere Säure eignet sich nicht zum Auflösen des Wismuths. Salpetersäurehydrat verwandelt dasselbe nur sehr langsam in ein graues Pulver; eine Säure von 1,4 specif. Gew. wirkt zwar anfangs sehr lebhaft ein, aber bald krystallisirt neutrales salpetersaures Wismuthoxyd aus und das ferner zugesetzte Metall wird dann von der noch vorhandenen nicht gesättigten freien Säure in basisches Salz verwandelt. Zwar kann man diese Uebelstände durch gelindes Erwärmen noch ein Weilchen hinausschieben, doch erhält man niemals eine möglichst gesättigte Auflösung.

Das Wismuth muss deshalb der Säure immer nur in kleinen Portionen zugesetzt werden und das öftere Schütteln der Flüssigkeit ist darum nöthig, damit sich nicht an einer Stelle innerhalb derselben die Säure vollkommen sättige und das überschüssige Metall mit dieser gesät-

tigten Lösung zur Bildung eines basischen Salzes Anlass gebe. Durch Wärme würde dies nur befördert werden, daher soll man sie vermeiden. Eine Temperatur von + 10°—15° R. ist am zweckmäfsigsten.

Das bei der Auflösung des Metalls in die Flüssigkeit eingepresste Stickstoffoxydgas wirkt wahrscheinlich dadurch vortheilhaft, dass es die Salpetersäure in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, in welchem Zustande sie bekanntlich Metalle leichter angreift.

Eine gesättigte Auflösung von Wismuth in Salpetersäure kann man als eine Auflösung von neutralem salpetersauren Wismuthoxyd in freier Säure betrachten. Nach der Menge des ersteren richtet sich das zur Präcipitation nöthige Quantum Wasser. Wie viel neutrales Salz aber in Auflösung sey, lässt sich nach der Menge des verbrauchten Metalls und der Stärke der Säure berechnen. 12 Unzen Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. können 3,75 Unzen Wismuth lösen und die Lösung enthält dann 8,46 Unzen neutrales Salz. 12 Unzen Säure von 1,3 specif. Gew. können 4,5 Unzen Metall lösen und die Lösung enthält 10,15 Unzen Salz. Auf je 1 Theil des letzteren werden 24 Thle. Wasser gebraucht.

Becker hat gezeigt, dass es aufser dem neutralen salpetersauren Wismuthoxyd wenigstens noch fünf basische Salze giebt, welche alle leicht, das eine aus dem andern hervorgehen, je nachdem man den Niederschlag mehr oder weniger, mit kaltem oder mit heifsem Wasser auswäscht. Man hat sich daher auch in dieser Beziehung streng an die Vorschrift zu halten und es erklärt sich hieraus, dass die Zusammensetzung des Präparats von verschiedenen Chemikern abweichend gefunden worden ist.

Der Niederschlag, welcher unter allen Umständen zunächst in einer salpetersauren Wismuthlösung durch Wasser entsteht, hat, nach Becker, die Formel: $Bi_2O_3 . NO_5 + 2HO$.

Er ist anfangs käsig, geht aber bald in zarte, perlmutterglänzende Schuppen über. In kaltem Wasser ist er nicht unbedeutend löslich, dagegen löst er sich nicht in der Lauge, woraus er entstanden ist. Man sieht ihn beim Auswaschen schwinden und die Waschflüssigkeit, wenn sie in die vorher abgelaufene saure Lauge fällt, erzeugt einen Niederschlag. Will man diese Verbindung rein haben, so darf sie gar nicht gewaschen, sondern sie muss auf vielfach zusammengelegtem Papier getrocknet werden. Ullgren, Phillips und Dulk halten sie für das rechte officinelle *Bismuthum subnitricum* und geben dafür die Formel $Bi_2O_3 . 3NO_5 + 2(Bi_2O_3 . 3HO)$, indem sie die obige verdreifachen.

Becker ist nicht dieser Ansicht. Er hält diejenige Verbindung für das eigentlich officinelle Präparat, welche aus der obigen entsteht, wenn sie nach dem Filtriren mit allmälig aufgegossenem kalten Wasser gewaschen wird. Dabei schwindet sie, was theils darin seinen Grund hat, dass die Umsetzung nicht sogleich vollständig vor sich geht, also eine Lösung der vorhergehenden Verbindung durch's Filter läuft, theils aber darin, dass der neu entstandene Körper compacter ist. Dieser hat, nach Becker, die Formel: $5Bi_2O_3 . 4NO_5 + 9HO$, und er entsteht aus dem ursprünglichen Niederschlage dadurch, dass sich 5 At. desselben in 1 At. des neuen Salzes und in Salpetersäurehydrat spalten:

$$5(Bi_2O_3 . NO_5 + 2HO) = (5Bi_2O_3 . 4NO_5 + 9HO) + HO . NO_5.$$

Ein drittes basisches Salz entsteht, wenn man den Niederschlag: $Bi_2O_3 . NO_5 + 2HO$, mit heifsem Wasser behandelt. Es hat die Zusammensetzung:

$$6 Bi_2O_3 . 5NO_5 + 9HO,$$

wird aber durch Auswaschen mit kaltem oder warmem Wasser unter Abgabe von Salpetersäure in eine vierte Verbindung verwandelt, welche die Formel: $4 Bi_2O_3 . 3NO_5 + 9HO$ hat.

Diese letztere erhält man auch, wenn man, nach Duflos, das neutrale, salpetersaure Wismuthoxyd mit heifsem Wasser zersetzt und sorgfältig auswäscht.

Endlich soll man noch ein fünftes Salz erhalten, wenn man den Niederschlag $Bi_2O_3 . NO_5 + 2HO$ mit sehr viel kaltem Wasser behandelt, womit er eine Lösung giebt, die bald trübe wird und dann langsam diese neue Verbindung absetzt. Sie ist nach der Formel: $5 Bi_2O_3 . 3NO_5 + 8HO$ zusammengesetzt.

Duflos hat die Gleichmäfsigkeit des Präparats hinsichtlich seiner chemischen Constitution, wie seiner Menge, dadurch zu erreichen gesucht, dass er dasselbe aus dem krystallisirten neutralen Salze darzustellen vorschreibt. Dies letztere ist eine chemische Verbindung in bestimmten Verhältnissen, die auf gleiche Weise behandelt auch immer dasselbe Product liefern muss. Diese Vorschrift ist unter einigen Modificationen von verschiedenen Pharmacopöen aufgenommen. Die Preufsische (6. Aufl.) unter Andern lässt das *Magisterium bismuthi* auf folgende Weise darstellen:

2 Unzen gröblich zerstofsenes Wismuth bringe man nach und nach in einen Kolben, der 6 Unzen Salpetersäure enthält und füge noch so viel von dieser Säure hinzu, dass das Wismuth mit Hülfe der Wärme vollständig gelöst wird. Die mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnte Lösung filtrire man durch grob gestofsenes Glas und bringe sie zum Krystallisiren.

Von diesen Krystallen sollen 4 Unzen sorgfältig gerieben und durch Reiben mit 16 Unzen destillirtem Wasser gemischt werden. Das Gemisch giefst man hierauf in ein Gefäfs, welches 7 Pfund siedend heifses Wasser enthält und rührt tüchtig um. Den dadurch entstandenen Niederschlag trennt man sogleich mit Hülfe eines Filters, wäscht ihn nicht zu lange aus und trocknet ihn ohne Anwendung von Wärme.

Das so dargestellte Präparat hat die Formel:

$$3 Bi_2O_3 . NO_5 + HO,$$

und stellt ein weifses, krystallinisches, glänzendes Pulver dar, welches feuchtes Lackmuspapier röthet und durch Behandlung mit vielem Wasser unter Abgabe von Salpetersäure in eine basischere Verbindung übergeht. Die Quantität desselben beträgt 45—46 Proc. vom angewandten krystallisirten Salze.

In der *Pharmacopoea universalis* giebt Mohr noch eine andere Vorschrift. 3 Unzen Salpetersäure werden mit Wismuth in der Wärme gesättigt, dann lässt man die klare Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums verdampfen und mischt sie unter Umrühren mit 36 Unzen Wasser. Der trüben Flüssigkeit wird so viel Aetzammoniak, welches mit dem Vierfachen destillirten Wassers verdünnt ist, hinzugefügt, dass sie noch ein wenig sauer ist. Der Niederschlag wird auf ein angefeuchtetes leinenes Colatorium gebracht, ein wenig mit Wasser gewaschen, ausgepresst und am schattigen Orte getrocknet.

Die Formel dieses Präparats wird angegeben:

$$4 Bi_2O_3 . NO_5 + aq.$$

Da die Quantität des zur Fällung angewandten Ammoniaks nicht

genau bestimmt ist, so wird auch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht constant seyn und ist daher diese Vorschrift nicht annehmbar.

Ohne Zweifel wird man nach der Becker'schen Vorschrift ein constantes Präparat erhalten, eben so aber auch, wenn man nach der Preufsischen Pharmacopoea verfährt. Existirt nun ein Unterschied zwischen beiden Producten, so wird das die medicinische Wirksamkeit nicht sehr beeinträchtigen, da man bislang von allen, nach verschiedenen Methoden bereiteten Wismuthniederschlägen denselben Erfolg gehabt zu haben scheint. Indess je präciser die Vorschrift, desto besser. Unter Voraussetzung, dass das nach der Preufsischen Pharmacopoea bereitete Präparat dieselbe Wirkung hat, muss der dort gegebenen Vorschrift der Vorzug gegeben werden.

Das Wismuthmetall des Handels enthält nicht selten fremde Metalle, als Nickel, Eisen, Kupfer und Arsenik. Jene drei haben auf die Güte des aus dem Wismuth bereiteten Niederschlags keinen nachtheiligen Einfluss, da sie beim Fällen in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleiben, aber das Arsenik geht als arsenige oder Arsenik-Säure in den Niederschlag mit ein. Ob ein solcher Arsenikgehalt denselben als Arzneimittel unbrauchbar machen würde, ist zwar deshalb nicht wahrscheinlich, weil *Magisterium bismuthi* lange vorher ohne Nachtheil angewendet wurde, ehe man von dem Arsenikgehalt wusste, da aber die Gröfse desselben unbestimmt ist, so hat die Preufsische Pharmacopoea eine Reinigung des Metalls vorgeschrieben, darin bestehend, dass 16 Unzen desselben mit 2 Unzen kohlensauren Natron und 2 Drachmen Schwefel eine Stunde lang in einem Tiegel zusammengeschmolzen werden. Nach dem Erkalten nimmt man das Wismuth heraus und reinigt es sorgfältig von den Schlacken. Hierbei ist es nöthig, die schmelzende Masse mit einem thönernen Pfeifenstiele gut umzurühren. Die aus der Soda und dem Schwefel erzeugte Schwefelleber nimmt das Arsenik als Schwefelarsenik auf. Statt dessen kann man auch das Metall mit Salpeter schmelzen, wodurch das Arsenik oxydirt wird und mit Kali verbunden in die Schlacke übergeht. Der Salpeter entfernt zugleich einen zuweilen vorkommenden Schwefelgehalt, der sonst leicht zur Bildung von basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd Anlass giebt, wodurch das *Magisterium bismuthi* verunreinigt wird.

Der Vorgang bei der Bereitung des *Magisterium bismuthi* ist folgender: 2 At. Wismuthmetall nehmen von 1 At. Salpetersäure 3 At. Sauerstoff auf und bilden auf der einen Seite Wismuthoxyd, auf der andern Stickstoffoxydgas, welches entweicht und an der Luft rothe Dämpfe von salpetriger Säure giebt. Das Wismuthoxyd verbindet sich dann mit unzersetzter Salpetersäure zu einem Salze, welches von überschüssiger Säure aufgelöst erhalten wird und beim Abdampfen als neutrales salpetersaures Wismuthoxyd anschiefst. Ein Zusatz von Wasser in grofser Menge zu jener Auflösung oder zu diesem neutralen Salze bewirkt Zersetzung, ein basisches Salz wird niedergeschlagen und freie Säure nebst einer gewissen Menge Wismuthoxyd bleibt in Auflösung.

Das *Magisterium bismuthi* ist ein mehr oder weniger krystallinisches, blendend weifses Pulver, welehes zwar bei wiederholter Behandlung mit Wasser nach und nach Salpetersäure nebst etwas Wismuthoxyd abgiebt und immer basischer wird, aber doch nicht gänzlich auf diese Weise in reines Wismuthoxyd verwandelt zu werden scheint. Beim Glühen hinterlässt es Wismuthoxyd. Es kann Chlor enthalten, wenn die an-

gewandte Salpetersäure salzsäurehaltig war. Man entdeckt diese Verunreinigung, indem man das Präparat in reiner Salpetersäure auflöst und salpetersaures Silber hinzufügt, an dem entstehenden weifsen, käsigen Niederschlage. — Zur Auffindung eines Arsenikgehalts behandelt man das *Magisterium bismuthi* mit Schwefelammonium, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure und prüft den entstehenden Niederschlag in der Weise, dass man ihn, entweder mit kohlensaurem Natron gemengt, in Wasserstoffgas reducirt, oder mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne abdampft und die Lösung des Rückstandes in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch im Fall einer solchen Verunreinigung ein gelber Niederschlag von Schwefelarsenik entsteht. Es ist verschiedentlich angegeben, dass sich das Wismuthweifs im Lichte zersetze und dunkel färbe, allein Wittstein hat gezeigt, dass dies mit einem reinen Präparate nicht der Fall ist. Es könnte allenfalls von einem Silbergehalt herrühren, doch ist ein solcher nicht wahrscheinlich, da das Silber bei der Fällung des Wismuths in Auflösung bleiben würde.

Die sauren Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung des Wismuthniederschlags entstehen, enthalten noch viel Wismuth. Man gewinnt dasselbe wieder, indem man das Oxyd durch Aetzkalk oder kohlensaures Natron fällt und den Niederschlag mit schwarzem Fluss reducirt. Man kann das Wismuth auch mit Kochsalz als Chlorwismuth niederschlagen, und endlich die Lauge durch Abdampfen zur Krystallisation bringen. *Wp.*

Magisterium, grofses und kleines der Alchemisten, s. Alchemie.

Magistral wird der geröstete Schwefel- und Kupferkies genannt, welchen man in Mexico bei der Silbergewinnung durch Amalgamation in Anwendung bringt (vergl. den Art. Amalgamation). *Wp.*

Magistralformel, von *magister*, Meister, nennt man die von Aerzten in Receptform gegebenen Vorschriften zur Bereitung von Arzneien. *Wp.*

Magma heifst eine jede breiartige, teigige Masse von steifer Consistenz. *Wp.*

Magnesia — Magnesiumoxyd, Talkerde, Bittererde. — Alkalische Erde.

Formel: Mg O. — Atomgewicht: 250 (Scheerer u. Marchand).

Zu Ende des siebenzehnten Jahrhunderts wurde zuerst das schwefelsaure Salz (Bittersalz) in Mineralquellen (Epsom) entdeckt und darauf gezeigt, dass man es ebenfalls aus der Mutterlauge des Seesalzes und Salpeters erhalten könne. Hoffmann machte 1722 bekannt, dass in der Magnesia alba, unter welchem Namen ein Geheimmittel von Rom aus in den Handel gebracht wurde, eine neue, von der Kalkerde verschiedene, alkalische Erde enthalten sey, die auch einen Bestandtheil des Bittersalzes ausmache. Blach, Marggraf und Bergmann[1]) bestätigten später diese Angabe. — In der Natur findet sich die Magnesia besonders an Kieselsäure oder Kohlensäure gebunden im Talk, Dolomit,

[1]) Bergmann opuscula, Bd. I, S. 365.

Magnesit, als shwefelsaure Magnesia in vielen Salzquellen (zu Saidschitz, Sedlitz, Epsom), als Chlormagnesium im Meerwasser und in Salzquellen. Die phosphorsaure Magnesia ist ein Bestandtheil der Knochen.

Die Magnesia wird erhalten durch Glühen des Hydrats oder des kohlensauren Salzes in einem Tiegel. Sie bildet ein weifses, lockeres Pulver, schmilzt nur vor der Knallgaslampe und im Kreise einer sehr kräftigen Volta'schen Säule zu einer Fritte, die Glas ritzt; in kaltem und heifsem Wasser ist sie fast unlöslich, verbindet sich aber damit zu einem Hydrat; sie ist geruch- und geschmacklos, bläut nasses, schwach geröthetes Lackmuspapier, und zieht in feuchter Luft Kohlensäure und Wasser an; wenn letzteres fehlt, bleibt sie selbst in reinem Kohlensäuregas unverändert. Die Magnesia wirkt nicht ätzend, soll jedoch kaustisch wie Kalk werden, wenn man sie lange und sehr stark glüht. In Säuren ist sie leicht löslich; nur wenn sie der stärksten Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt ist, löst sie sich sehr langsam auf. Das specif. Gew. der stark geglühten Magnesia ist: 3,644 (Rose). In England wird von einigen Fabrikanten eine Magnesia dargestellt, die ein gröfseres specif. Gew. hat, mit Wasser übergossen kein Hydrat bildet und bedeutend schwerer in Säuren löslich ist; ihre Bereitung wird geheim gehalten. — Magnesiahydrat kommt in der Natur vor als Brucit und wird künstlich erhalten durch Uebergiefsen der Magnesia mit Wasser, oder durch Fällen eines aufgelösten Bittererdesalzes mit Kali oder Natron. Das künstliche ist ein weifses Pulver, bei 100° getrocknet eine halbdurchsichtige, sehr spröde Masse. Noch unter der Glühhitze verliert es alles Wasser. *Lp.*

Magnesia alba. — Magnesia, *magnesia hydrica carbonica, magnesia carbonica.*

Formel: $MgO.HO + 3(MgO.CO_2 + HO)$.

Eine sehr verdünnte, kochende Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch eine ebenfalls kochende und verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron gefällt. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron zur Fällung muss etwas schwefelsaure Magnesia im Ueberschuss bleiben, bei Anwendung von kohlensaurem Kali kann letzteres vorwalten. Das Sieden der Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird einige Zeit fortgesetzt, dann jene durch Decantiren entfernt und noch mehrere Mal mit heifsem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag bringt man auf Leinwandfilter, lässt die Mutterlauge abtropfen und darauf von porösen Körpern — Gypsplatten oder Backsteinen — noch möglichst viel einsaugen; zuletzt wird der Niederschlag in gelinder Wärme vollständig getrocknet. — Das auf diese Weise oder nach einem ähnlichen unwesentlich modificirten Verfahren erhaltene Präparat ist die unter dem Namen: *Magnesia alba* im Handel vorkommende und hauptsächlich zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Substanz. Sie bildet eine zusammenhängende, sehr zerreibliche, leichte, schneeweifse Masse, von der oben angeführten Zusammensetzung. Findet man die käufliche *Magnesia alba* nicht von dieser Zusammensetzung, so hat dieses seinen Grund darin, dass das Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit nicht lange genug fortgesetzt ist; sie kann dann von den Verbindungen der kohlensauren Magnesia mit Magnesiahydrat beigemengt enthalten, welche schon (Bd. IV, S. 499) im Artikel »kohlensaure Magnesia« unter 3 angeführt sind. — Verunreinigungen können durch nicht genügendes Auswaschen des Niederschlags herbeigeführt seyn. Kohlensaure Alkalien lassen sich

an der stark alkalischen Reaction des Präparats erkennen; schwefelsaure Alkalien und schwefelsaure Magnesia lassen sich durch Wasser ausziehen und durch Fällung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbarium nach Zusatz von Salzsäure leicht nachweisen. Die *Magnesia alba* muss sich vollständig in verdünnter Salpetersäure lösen; bleibt ein Rückstand, so kann dieser Kieselerde oder Gyps seyn; Kalk kann von Anwendung von kalkhaltigem Wasser bei der Darstellung derselben herrühren und wird erkannt, wenn man die salpetersaure Lösung mit Ammoniak sättigt, Salmiak und dann oxalsaures Kali zufügt; diese Lösung darf auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd (Chlor) und Chlorbarium (Schwefelsäure) getrübt werden. Ein Eisengehalt färbt die *Magnesia alba* beim Glühen gelb; enthält sie Mangan, so wird sie bei gleicher Behandlung bräunlich. *Lp.*

Magnesiahydrat s. Magnesia.

Magnesiasalze. Die Magnesiasalze zeichnen sich im Allgemeinen durch einen widerlich bittern Geschmack aus. Die neutralen Salze lassen Lackmuspapier unverändert. Beim Glühen verlieren sie ihre Säure ganz oder theilweise, wenn diese flüchtig ist. Die in Wasser gelösten Magnesiasalze werden vollständig gefällt durch Kali oder Natron, unvollständig durch Ammoniak. Die fixen kohlensauren Alkalien fällen in der Kälte nur wenig basisch kohlensaure Magnesia, aber beim Kochen wird sie fast vollständig niedergeschlagen, ein kleiner Theil bleibt jedoch im überschüssigen kohlensauren Alkali und in dem neugebildeten (schwefelsauren, salzsauren oder salpetersauren) Alkalisalz immer gelöst. Kohlensaures Ammoniak fällt nach einiger Zeit kohlensaure Magnesia, wenn nur wenig, kohlensaure Ammoniak-Magnesia, wenn ein Ueberschuss von dem Ammoniaksalze angewandt wurde. Besonders charakteristisch ist die Eigenschaft der Magnesia, mit Ammoniaksalzen Doppelsalze zu bilden, die in Wasser löslich sind, wenn auch das Magnesiasalz für sich darin unlöslich ist. Der durch die fixen und kohlensauren Alkalien, durch oxalsaures Kali etc. in einer Magnesialösung entstandene Niederschlag löst sich daher wieder, wenn man Salmiak zur Flüssigkeit setzt, oder er entsteht gar nicht, wenn die Lösung zuvor damit gemischt wurde. Eine Ausnahme hiervon macht allein die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die in Wasser und noch mehr in solchem, welches freies Ammoniak oder ein Ammoniaksalz enthält, sehr unbedeutend löslich ist. Zur Erkennung der Magnesia in ihren Salzen benutzt man deshalb den weifsen, krystallinischen Niederschlag, welcher entsteht, wenn ihre Lösungen mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt werden.

Fällt man ein Gemisch von Kobaltchlorid und Magnesiumchlorür durck Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der diese Farbe beim Auswaschen behält; er enthält nicht ganz 10 Proc. Magnesia, löst sich nicht in kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, leicht in Salmiak mit schmutziggelber Farbe; er ist daraus durch Kali fällbar; beim Glühen wird er schwarzgrau.

Die Magnesia, so wie ihre Salze färben sich, mit Kobaltsolution befeuchtet und vor dem Löthrohr stark geglüht, rosenroth. *Lp.*

Magnesiaseife heifst der durch Fällung einer gewöhnlichen Seifenlösung mit Magnesiasalzen entstehende Niederschlag, eine Verbindung der Talgsäuren (Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure) mit Magnesia. S. Seife.

Magnesit, Magnesitspath, heifst die natürlich vorkommende neutrale kohlensaure Talkerde, $MgO \cdot CO_2$. An einigen Orten, namentlich zu Frankenstein in Schlesien, findet sich dieselbe fast chemisch rein, nicht einmal durch eine Spur Kalkerde verunreinigt. Die Zusammensetzung einiger unreineren Varietäten wurde gefunden, wie folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensaure Talkerde . . .	89,70	87,78	84,79	82,91	82,89
Kohlensaures Eisenoxydul . .	8,02	10,54	13,82	15,59	16,97
Kohlensaures Manganoxydul .	2,44	0,90	0,69	1,19	0,78
	100,16	99,22	99,30	99,69	100,64

I. Magnesit von Hall in Tyrol, nach Stromeyer; II. M. vom St. Gotthardt, nach demselben; III. M. vom Zillerthale, nach demselben; IV. M. vom Pfitschthale, nach Magnus; V. M. vom Fassathale, nach Stromeyer. Durch seine Reinheit ausgezeichnet ist der Magnesit von Snarum in Norwegen. Derselbe besteht aus:

Kohlensäure	51,8841
Talkerde	47,3299
Eisenoxydul	0,7860
	100,0000

Noch reiner ist der Magnesit von Frankenstein, welcher nur 0,009 Procent fremde Beimischungen enthält:

Kohlensäure	52,3533
Talkerde	47,6377
Beimischungen	0,0090
	100,0000

Diese Beimischungen — von 34,646 Grm. Magnesit wurden noch nicht ganz 0,003 Grm. erhalten — bestanden aus Spuren von Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Der Magnesit von Snarum enthält, aufser den oben angeführten Bestandtheilen, gewöhnlich noch eine geringe Menge chemisch gebundenen Wassers, noch nicht ganz 0,5 Procent, welches hauptsächlich daher zu rühren scheint, dass das kohlensaure Eisenoxydul sich zum Theil in Eisenoxydhydrat umgewandelt hat [1]). Ein Magnesit aus Griechenland besteht, nach Brunner's Analyse [2]), aus 51,026 Talkerde, 49,492 Kohlensäure nebst Spuren von Thonerde und Eisenoxyd, was wohl auf einem Irrthume beruhen dürfte. — Der Magnesit kommt amorph, krystallinisch und zu Krystallen ausgebildet vor. Letztere, welche stets die Form eines Rhomboëders besitzen, finden sich besonders in Tyrol. Der Magnesit von Snarum bildet krystallinische Massen, spaltbar nach den Flächen eines Rhomboëders, dessen Polkantenwinkel, nach Breithaupt's Messung, $107^0\ 28\frac{1}{2}'$ beträgt. Der Polkantenwinkel des reinsten Kalkspathes (des isländischen Doppelspathes) ist $= 105^0\ 5'$. Kohlensaure Magnesia und kohlensaurer Kalk sind also eigentlich nicht als isomorph, sondern nur als homöomorph anzusehen. Der Frankensteiner Magnesit — dem Anscheine nach ein Absatz aus früher vorhandenen Quellen, welche ihren Magnesia-Gehalt aus Serpentinen und anderen talkerdereichen Gesteinen auf-

[1]) Marchand und Scheerer über das chemische Aequivalent des Magnesiums: Erdmann's Journ. Bd. L, S. 385. — [2]) Ebendaselbst Bd. XLVI, S. 96.

genommen haben mögen — kommt nur amorph vor. Interessant ist das verschiedene Verhalten des krystallinischen und des amorphen Magnesits gegen Säuren; während letzterer von starken Mineralsäuren ziemlich leicht aufgelöst wird, zeigt sich ersterer darin äufserst schwierig löslich. Um ihn zu lösen, muss man ihn sehr fein pulvern und mit heifser Säure behandeln. Gröfsere Stücke werden fast gar nicht angegriffen. Bei dieser schwierigen Austreibung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure ist es merkwürdig, dass der Magnesit, wie Marchand und Scheerer fanden (loc. cit.), bereits bei einer unter 300° C. liegenden Temperatur einen kleinen Theil seiner Kohlensäure entweichen lässt. Es scheint, dass jedem höheren Hitzgrade eine gewisse Menge der ausgetriebenen Kohlensäure entspricht. Vollständig kann dieselbe, selbst durch Weifsglühhitze, nicht entfernt werden. So z. B. gaben 27,8128 Grm. Frankensteiner Magnesit (woraus durch Trocknen bei 230° C. bereits 0,0183 Grm. Kohlensäure entwichen waren) nach einstündigem Aussetzen einer der Weifsgluth nahen Temperatur 13,2730 Grm. Magnesia, welche noch 0,0166 Grm. Kohlensäure enthielten. — Das specif. Gew. des krystallinischen (Snarumer) Magnesits fand Breithaupt = 3,017, das des amorphen (schlesischen?) = 2,905. Die verschiedene Art der Atomgruppirung in beiden Species wird also auch durch die specifischen Gewichte derselben angedeutet. — Magnesite von der Art der Frankensteiner sind nicht allein sehr geeignet zur Darstellung reiner Kohlensäure, besonders für Fabriken künstlicher Mineralwässer (indem sie eine von Schwefelwasserstoff und anderen übelriechenden Substanzen freie Kohlensäure liefern), sondern sie sind auch das vortrefflichste Material zur Darstellung reiner Magnesiasalze, deren Nebengewinn man auf jenen Fabriken mit der Anwendung zur Kohlensäure-Entwickelung zu verbinden pflegt. *Th. S.*

Magnesitspath s. Magnesit.

Magnesium — Magnium, Talcium. Metallisches Radical der Magnesia (s. d.). Zuerst von H. Davy, dann von Bussy[1]) und Liebig[2]) dargestellt. — Zeichen: Mg. — Atomgewicht: 150 [3]) (Vorkommen, vergl. Magnesia).

Die Darstellung des Magnesiums gelingt am besten auf die Weise, dass man auf den Boden einer geraden am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, welche 3 bis 4 Linien im Durchmesser hat, erbsengrofse Stücke von Kalium und darauf Stücke von wasserfreiem Chlormagnesium bringt, das letztere zwischen Kohlen zu Schmelzen erhitzt und nun das flüssig gewordene Kalium durch Neigen der Röhre durch das Chlormagnesium laufen lässt, wobei die Reduction unter Lichtentwickelung vor sich geht. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, welches Magnesium in Form kleiner Metallkugeln zurücklässt. — Es ist silberweifs, sehr glänzend und hart, lässt sich hämmern und feilen. Unter einer Decke von Chlorkalium schmilzt es bei einer Temperatur zusammen, welche den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. In trockener Luft hält es sich unverändert, in feuchter überzieht es sich langsam mit einer Oxydschicht. In kaltem und heifsem

[1]) Journ. de chim. méd. 1830, März, S. 141. — [2]) Annal. der Physik, Bd. XIX, S. 137. — [3]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. L, S. 385.

Wasser ist es unveränderlich, in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung, in concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. An der Luft erhitzt verbrennt es mit lebhaftem Glanze zu Magnesia. In Chlorgas entzündet es sich von selbst. *Lp.*

Magnesium, Bestimmung und Trennung desselben von andern Metallen. Ist die zu bestimmende Magnesia ohne eine andere feuerbeständige Base mit einer flüchtigen Säure in Lösung vorhanden, so kann diese mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und in einem Tiegel zum schwachen Rothglühen erhitzt werden. Der Rückstand ist wasserfreie schwefelsaure Magnesia, die im bedeckten Tiegel rasch gewogen werden muss, da sie Wasser aus der Luft anzieht. Bei Gegenwart von Ammoniak ist dieses vor Zusatz der Schwefelsäure durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes zu entfernen, weil das schwefelsaure Ammoniak vor der Verflüchtigung schmilzt und durch Spritzen leicht Verlust verursacht. — Magnesiahydrat, kohlensaure Magnesia und die Salze der Magnesia mit organischen Säuren werden durch Glühen, letztere bei Luftzutritt, in reine Magnesia verwandelt, die man als solche wiegt. Aus allen Magnesiasalzen, in wässeriger oder saurer Lösung, kann die Magnesia dadurch vollständig gefällt werden, dass man zu der (nicht zu verdünnten) Lösung Ammoniak im Ueberschuss und phosphorsaures Natron setzt, nach zwölfstündigem Stehen den Niederschlag abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, dann trocknet und glüht. Der Niederschlag besteht aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia: $(2\,MgO, NH_4O) . PO_5 + 12\,HO$, nach dem Glühen bleibt pyrophosphorsaure Magnesia $(2\,MgO . PO_5)$ zurück. Bei der Trennung der Magnesia von den übrigen Metalloxyden verdient die von den Alkalien und alkalischen Erden besondere Berücktigung, da die Oxyde der Metalle und eigentlichen Erden leicht nach bekannten Methoden mittelst Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Ammoniak entfernt werden können. — Kommen alle vier alkalischen Erden zugleich vor, so fügt man zur Lösung Salmiak und dann kohlensaures Ammoniak, wodurch nur die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk gefällt werden, alle Magnesia dagegen in der vom Niederschlage filtrirten Flüssigkeit enthalten ist. Wenn der Kalk fehlt, können Baryt und Strontian mittelst Schwefelsäure entfernt werden; ist dagegen neben der Magnesia nur Kalk vorhanden, so wird, nachdem Salmiak zugefügt ist, aller Kalk durch oxalsaures Ammoniak präcipitirt, welches die Magnesia ungefällt lässt.

In der Natur kommen häufig phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia zusammen vor (z. B. in den Knochen); man löst dieselben in Essigsäure, neutralisirt so viel wie möglich mit kohlensaurem Natron, fällt die Kalkerde mit oxalsaurem Kali und aus dem Filtrat mit Ammoniak die Magnesia (als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia).

Hat man ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk mit schwefelsaurer Magnesia zu trennen, so erhitzt man dasselbe gelinde, wägt und dirigirt es mit einer gesättigten Gypslösung, von welcher nur die schwefelsaure Magnesia gelöst wird; den schwefelsauren Kalk bringt man auf ein Filter, trocknet dieses durch Pressen zwischen Fliefspapier, verbrennt es und wägt; die Gewichtsdifferenz zwischen der angewandten

Menge beider Salze und dem schwefelsauren Kalk giebt die Quantität der schwefelsauren Magnesia an.

Sind aufser den alkalischen Erden auch fixe Alkalien vorhanden und zu bestimmen, so wird die Magnesia immer bei diesen zurückbleiben, nachdem Baryt, Strontian und Kalk auf den angeführten Wegen entfernt sind. — Bei Anwendung der folgenden beiden Methoden, müssen die Basen in Form von Chloriden vorhanden seyn. Ist dieses nicht der Fall, ist vielmehr Schwefelsäure das Fällungsmittel gewesen, so wird sie vollständig mit Chlorbarium und der Ueberschuss des Chlorbariums mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat zur Trockne abgedampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, mischt fein gepulvertes Quecksilberoxyd hinzu und verdampft. Das Quecksilberoxyd setzt sich dabei mit dem Chlormagnesium zu Chlorquecksilber und Magnesia um. Glüht man nun den Rückstand, so entweichen Chlorquecksilber und das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd, während die Chlorüre der Alkalien und Magnesia zurückbleiben, welche durch Wasser leicht zu trennen sind. Oder man übergiefst die Chloride mit Wasser und kocht sie 10 Minuten lang mit Silberoxyd, noch besser mit kohlensaurem Silberoxyd, filtrirt heifs und wäscht mit heifsem Wasser aus. In der filtrirten Flüssigkeit befinden sich nur die Alkalien und etwas Silbersalz; dieses entfernt man durch Salzsäure und gewinnt jene durch Abdampfen zur Trockne. Der Rückstand auf dem Filter wird mit etwas Salzsäure übergossen und aus der ablaufenden, Chlormagnesium enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. — Ohne diese drei Körper erst in Chloride zu verwandeln, kann man auch auf folgende Weise verfahren: Zur Lösung wird Ammoniak und Salmiak und dann phosphorsaures Ammoniak gesetzt, darauf aus der vom Magnesianiederschlag filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Phosphorsäure mit Bleizucker in der Siedhitze ausgefällt und wieder filtrirt; zu der noch heifsen Flüssigkeit fügt man kohlensaures Ammoniak, bis alles Blei gefällt ist und bestimmt im Filtrat die Alkalien wie gewöhnlich. — Sind die Magnesia und Alkalien an Schwefelsäure gebunden, so kann diese mit essigsaurer Baryterde entfernt werden; das Filtrat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand geglüht, woraus Wasser dann die kohlensauren Alkalien zieht, Magnesia und kohlensauren Baryt dagegen ungelöst lässt, die auf bekannte Weise getrennt werden können. Setzt man zur Lösung der schwefelsauren Magnesia und Alkalien Barytwasser, so ist neben dem schwefelsauren Baryt alle Magnesia als Hydrat im Niederschlage, deren Trennung dann mittelst verdünnter Schwefelsäure geschehen kann. *Lp.*

Magnesiumbromür, MgBr. Man erhitzt ein Gemenge von Magnesia und Kohle in einem Porcellanrohre zum Glühen und leitet Bromdampf darüber. Das gebildete Magnesiumbromür findet sich theils in der Vorlage vom Gasstrom fortgerissen, theils am Ende des Porcellanrohrs. Es ist eine weifse krystallinische Masse, in der Rothglühhitze schmelzbar und nicht flüchtig. An der Luft zerfliefst es und löst sich in Wasser unter Erhitzung und Zischen. In concentrirter Lösung mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es sogleich Brom; in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure destillirt, geht Bromwasserstoffsäure über. — Eine Lösung von Magnesiumbromür — die auch aus Magnesia und Brom-

wasserstoffsäure dargestellt werden kann — liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, deren Zusammensetzung MgBr + 6 aq. ist; beim Erhitzen zerfallen sie in Magnesia und Bromwasserstoffsäure. *Lp.*

Magnesiumchlorür, MgCl. Im Seewasser, vielen Mineralquellen und Salzsoolen enthalten.

Magnesia wird bei Rothglühhitze nur schwierig durch Chlor zerlegt, leichter geschieht dieses, wenn sie zuvor mit fein zertheilter Kohle gemengt wird. Man reibt Stärke und Magnesia innig zusammen, knetet mit Wasser einen Teig daraus und glüht diesen in kleinen Stücken in einem Tiegel stark durch. Die Stücke bringt man in ein Porcellanrohr, das zum Rothglühen erhitzt wird, während man zugleich Chlorgas hindurch leitet. Das gebildete Chlormagnesium schmilzt, läuft an den Wänden der Röhre herab und wird fest (Bussy[1]). — Bequemer ist die von Döbereiner[2]) und Liebig[3]) angegebene Methode, nach welcher man eine Lösung von Magnesia in Salzsäure mit Salmiak versetzt und abdampft, und das trockene Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel trägt, den man so lange erhitzt, bis aller Salmiak vertrieben ist und das Ganze ruhig fliefst. Es ist eine weifse, krystallinische Masse, die im Bruche grofse, glänzende, dem Glimmer ähnliche Blättchen zeigt. Beim Glühen schmilzt es zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die in trockener Luft unverändert bleibt, in feuchter aber Dämpfe von Salzsäure ausstöfst. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt es sich heftig und wird gelöst. — Eine Verbindung des Chlormagnesiums mit Wasser, MgCl + 6 aq., erhält man, wiewohl schwierig, in Krystallen, wenn Magnesia in verdünnter Salzsäure gelöst und abgedampft wird. Sie krystallisirt in Nadeln und Säulen, schmeckt bitter und scharf; bei 106° fängt sie an Salzsäure zu verlieren, bei 119° schmilzt sie vollständig und verwandelt sich unter Verlust von Salzsäure und Wasser in ein Gemenge von Magnesia und Chlormagnesium. Das Salz zerfliefst an der Luft und ist auch in Weingeist leicht löslich. *Lp.*

Magnesiumcyanür[4]). Wässerige Blausäure löst gebrannte Magnesia langsam, frisch gefällte rasch. Das Salz ist nur in wässeriger Lösung bekannt, da es sich beim Abdampfen durch die Wärme und durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. *Lp.*

Magnesiumfluorür[5]), MgFl. Bildet sich, wenn Magnesia oder kohlensaure Magnesia mit Fluorwasserstoffsäure übergossen wird, oder durch Fällung einer Lösung von Bittersalz mit Fluorkalium. Ein weifses, geschmackloses Pulver, das in Wasser und Säuren unlöslich ist und durch Glühen nicht zersetzt wird. *Lp.*

Magnesiumjodür, MgI + aq. Durch Auflösen der Magnesia in Jodwasserstoffsäure und Abdampfen bekommt man es nur schwierig in Krystallen, die an der Luft zerfliefsen und sich beim Erhitzen in Magnesia und Jodwasserstoffsäure zersetzen. *Lp.*

Magnesiumoxyd, Magnesiumoxydhydrat, s. Magnesia.

[1]) Journ. de chim. méd. 1830, März, S. 141. — [2]) Schweigger's Journal, Bd. XXVIII, S. 90. — [3]) Annalen der Physik, Bd. XIX, S. 137. — [4]) Scheele opuscula, Bd. I, S. 163. — [5]) Berzelius, Annalen der Physik, Bd. I, S. 22.

Magnesiumsulfhydrat[1]), MgS . HS. Ist nicht in fester Form bekannt. Vermischt man Magnesiahydrat mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so kann man eine sehr concentrirte Lösung erhalten. Beim Abdampfen im Wasserstoffgase oder im luftleeren Raume fällt Magnesiumsulfuret nieder und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat wird ebenfalls Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Magnesiumsulfuret gefällt. Beim Kochen an der Luft entweicht alles Schwefelwasserstoffgas, während Magnesia zu Boden fällt. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chlormagnesium mit Kaliumsulfhydrat, so findet eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt, Magnesiumsulfuret wird gefällt und in der Flüssigkeit befinden sich Chlorkalium und Magnesiumsulfhydrat, woraus sich in der Kälte nur Krystalle von Chlorkalium absetzen. *Lp.*

Magnesiumsulfocyanür[2]), $Mg . Cy S_2 + 4 aq$. Durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Magnesia zu erhalten. Nach dem Abdampfen über Schwefelsäure krystallisirt es in nicht bestimmbarer Form; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Von einem Wassergehalt kann es ohne bedeutende Zersetzung nicht befreit werden. Wird es, so weit wie möglich davon befreit, einer höhern Temperatur ausgesetzt, so schmilzt es unter Aufblähen und bräunt sich. Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Stickgas wird es endlich fest und pulverig, es löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser, welches kohlensaure Magnesia zurücklässt und Schwefelmagnesium aufnimmt. *Lp.*

Magnesiumsulfuret[3]), MgS. Schmilzt man Magnesium oder Magnesia mit Schwefel zusammen, so verflüchtigt sich dieser, ehe eine Verbindung vor sich geht. Bittersalz mit Kohle gemengt oder für sich in einem Kohlentiegel geglüht, giebt nur wenig Magnesiumsulfuret. Beim Kochen von Magnesiumsulfhydrat in einer Retorte, auch wenn diese Verbindung oder eine concentrirte Lösung von Magnesiumchlorür mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat vermischt wird, fällt Magnesiumsulfuret mit Wasser verbunden in Form einer graulichen, schleimigen Masse nieder, die sich in Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung löst. Wird Bittersalz mit Schwefelbarium gefällt, so bekommt man Lösungen von Magnesiumsulfuret; die Lösung ist gelb, wenn man fünffach-Schwefelbarium zur Fällung anwendet. *Lp.*

Magnet. Natürlicher und künstlicher Magnet; Stahlmagnet; Elektromagnet (s. Magnetismus).

Magneteisenstein, Magneteisen (*Fer oxydulé — magnetic iron-ore*) hat, nach den Analysen von Berzelius, Karsten u. A., die Zusammensetzung $FeO . Fe_2O_3$, entsprechend 72,4 Eisen und 27,6 Sauerstoff, oder 68,97 Eisenoxyd und 31,03 Eisenoxydul. Den derben Varietäten des Magneteisens ist zuweilen etwas Eisenglanz beigemengt,

[1]) Berzelius, Annalen der Physik, Bd. VI, S. 442. — [2]) Meitzendorff, Annalen der Physik, Bd. LVI, S. 71. — [3]) Berzelius, Annalen der Physik, Bd. VI, S. 442.

wodurch die Analyse ein von dem angegebenen Verhältniss mehr oder weniger abweichendes Resultat giebt. Mitunter dürfte der Grund dieser Abweichungen aber auch in dem analytischen Verfahren liegen, da die genaue Bestimmung der relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul keineswegs leicht ist. In anderen Magneteisensteinen tritt Titaneisen als Beimengung auf; es scheint deren aber auch zu geben, in welchen das Titanoxyd einen Theil des Eisenoxyds vertritt. Dies ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Titanoxyd . .	8,69	10,39
Eisenoxyd . .	61,27	59,28
Eisenoxydul . .	31,80	29,07
	101,76	98,74

I. Magneteisen aus dem zersetzten Basalt des Virneberges bei Rheinbreitenbach, nach Rhodius[1]); II. sogenanntes schlackiges Magneteisen aus dem Basalt von Unkel, nach Rammelsberg. Das directe Resultat der ersten Analyse ergab nämlich 9,63 Titansäure und 94,12 Eisenoxyd, das der zweiten 11,51 Titansäure, 48,07 Eisenoxyd und 39,16 Eisenoxydul. Daraus wurden die obigen Zusammensetzungen berechnet. Die von Rammelsberg angewendete analytische Methode führt eine etwas zu hohe Bestimmung des Eisenoxydgehaltes mit sich. Genth[2]) analysirte einen magnetischen Eisenmulm (durch Einwirkung des Basalts auf Spatheisenstein entstanden) von der Grube Alte Birke bei Siegen und fand darin 66,20 Eisenoxyd, 13,87 Eisenoxydul, 17,00 Manganoxydul, 0,09 Kupferoxyd und 1,75 Sand nebst anderen Beimengungen. Dies wäre also ein Magneteisenstein von der Formel $(FeO, MnO) . Fe_2O_3$. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Magneteisensteine vorkommen, in denen Fe_2O_3 und FeO durch noch andere Substanzen, als Ti_2O_3 und MnO, theilweise ersetzt sind; besonders dürfte man hierbei seine Aufmerksamkeit auf NiO zu richten haben. In dem Siegener Eisenmulm hat Schnabel[3]) Spuren von Kobalt gefunden, sowie in einem Magneteisen von Altenberg im sächsischen Erzgebirge Kersten[4]) eine kleine Menge Chromoxyd. — Das Magneteisen krystallisirt in Formen des Tesseralsystems. Am häufigsten kommt es in Octaëdern vor, welche nicht selten mit anderen holoëdrischen Gestalten combinirt sind. Spaltbar nach den Flächen des Octaëders, in sehr verschiedenem Grade der Vollkommenheit. Von muscheligem bis unebenem Bruch. Härte: theils geringer, theils gröfser als die des Feldspathes. Specif. Gew. = 4,9—5,2. Undurchsichtig, metallglänzend, eisenfarbig in verschiedenen Nüancen. Strich: schwarz. Wird vom Magnete angezogen und ist mitunter attractorisch magnetisch. In feingepulvertem Zustande wird der Magneteisenstein von erhitzter Salzsäure ziemlich leicht gelöst; wendet man eine unzureichende Säuremenge an, so wird vorzugsweise Eisenoxydul extrahirt, während ein bräunlich eisenoxydreicher Rückstand bleibt. Vor dem Löthrohre verhält er sich, wenn er frei von Beimischungen ist, wie reines Eisenoxyd. — Der Magneteisenstein wird in grofser Verbreitung angetroffen. Er findet sich besonders in Lagern und Stöcken.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 218. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 277. — [3]) Rammelsb. Handwörterb. Supplem. IV, S. 147. — [4]) Erdm. Journ. Bd. XXXI, S. 106.

Wenn er auch an einigen Orten in mehr oder weniger gangförmigen Massen auftritt, so scheint er doch stets von gleichzeitiger Bildung mit der ihn umgebenden Gebirgsart zu seyn. Bei Arendal in Norwegen kommt Magneteisenstein vor, welcher bruchstückartige Partien von Granat und Hornblende einschliefst. Bei näherer Untersuchung ergiebt sich aber, dass auch hier nur eine gleichzeitige Bildung stattgefunden hat [1]). In vielen Gebirgsarten kommt Magneteisen fein eingesprengt vor; in einigen, wie namentlich im Basalt und Dolerit, tritt er als wesentlicher Gemengtheil auf. Sehr häufig findet er sich im Talkschiefer, Chloritschiefer und Serpentin. Nicht immer aber rührt ein geringer Magnetismus einer Gebirgsart von eingesprengtem Magneteisen her, sondern hat seinen Grund in anderen eisenhaltigen Gemengtheilen derselben [2]). An mehreren Orten hat man Pseudomorphosen von Eisenoxyd (Eisenglanz) nach Magneteisen angetroffen, welche durch oxydirende Einwirkungen aus letzterem entstanden sind [3]). — Der Magneteisenstein ist eins der wichtigsten Eisenerze. Besonders in Schweden und Norwegen kommt er in grofser Menge und Verbreitung vor. Aus den Erzen von Dannemora, Arendal u. s. w. wird ganz vorzügliches Stabeisen und ausgezeichneter Stahl gewonnen. — Die Bildung von krystallisirtem Magneteisen bei verschiedenen Hüttenprocessen ist neuerlich mehrfach beobachtet worden, namentlich beim Rösten von Spatheisenstein und beim Verschmelzen von Eisenerzen im Hohofen [4]). Kleine Octaëder von Magneteisen (etwa von der Gröfse eines Senfkorns) fanden sich auf der Heerdsohle eines Flammofens, in welchem man zu Freiberg die kupfer- und eisenreichen Rückstände von der Silberextraction auf Schwarzkupfer verschmolzen hatte. Der von der Extraction herrührende Kochsalzgehalt dieser Rückstände dürfte hierbei mitwirkend gewesen seyn. *Th. S.*

Magnetismus, ist der Name einer Eigenschaft, oder eines eigenthümlichen Zustandes, welchen viele Körper unter günstigen Umständen annehmen können. Körper, die in diesen Zustand getreten sind, geben es durch eine wechselseitige Wirkung, Anziehung oder Abstofsung, zu erkennen, die sich schon in der Entfernung äufsert und mit der elektrischen Anziehung und Abstofsung einige Aehnlichkeit hat.

Vor nicht langer Zeit kannte man den Magnetismus nur als die Eigenschaft einiger weniger Körper: des Eisens, des Nickels, des Kobalts, so wie mehrerer Verbindungen dieser Stoffe. Jetzt weifs man aber, dass die Ursache dieses Zustandes eine fast eben so allgemein verbreitete und nicht weniger einflussreiche Naturthätigkeit ist, wie die Elektricität.

Einige Körper, insbesondere unter den niederen Verbindungsstufen des Eisens, wie Magneteisenstein, zeigen sich zuweilen schon bei ihrem natürlichen Vorkommen magnetisch, und werden deshalb **natürliche Magnete** genannt. Bei ihnen wurde der Magnetismus zuerst, schon im Alterthum wahrgenommen. Auch das metallische Eisen ist selten ganz frei von Magnetismus. Ein **kräftiger** Magnetismus des Eisens muss jedoch immer erst künstlich hervorgerufen werden. Einmal vor-

[1]) Th. Scheerer in v. Leonh. Jahrb. 1843, S. 651. — [2]) Delesse, sur le pouvoir magnetique des roches, Ann. d. mines, 4 sér., T. 14, p. 81. — [3]) Blum's Pseudomorphosen, S. 32. — [4]) Hausmann, Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde; Abhandl. im 4. Bde. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen.

handen, zeigt er sich in hartem und insbesondere in solchem Eisen, das in geringem Verhältnisse fremde Beimengungen enthält, am haltbarsten. Vor allen andern Körpern zeichnet sich der gehärtete Stahl durch seine Fähigkeit aus, einen dauernden und zugleich kräftigen magnetischen Zustand anzunehmen. Künstliche Magnetstäbe werden deshalb gewöhnlich aus gehärtetem Stahl verfertigt; daher Stahlmagnete.

Man erkennt einen Magneten sogleich aus seiner Eigenschaft: Eisenfeile und bei gröfserer Stärke der magnetischen Beschaffenheit selbst gröfsere Eisenstücke anzuziehen und bei eintretender Berührung festzuhalten. Hängt man einen Stab von weichem Eisen in seinem Mittelpunkte so auf, dass er in wagerechter Lage um diesen Punkt herum leicht beweglich ist, und nähert man demselben einen Magnet, so wird dasjenige Ende des Stabs, welches gerade dem Magnete zunächst steht, schon aus beträchtlicher Entfernung angezogen und dadurch der Stab in eine schwingende Bewegung versetzt.

Diese Wirkungen der Magnete auf Eisen äufsern sich nicht nur durch die meisten andern Körper fast ungeschwächt hindurch, wie durch Luft, Glas, Papier, Holz etc., sondern auch durch den leeren Raum.

An gewissen Stellen der Magnetstäbe zeigt sich ihre eigenthümliche Kraft in auffallend gröfserer Stärke als an allen übrigen. Man nennt sie Pole. Gewöhnlich hat ein Magnetstab zwei Pole, die in geringer Entfernung von seinen Enden liegen, aber niemals die Endpunkte selbst sind. Von den Polen gegen die Mitte hin nimmt die magnetische Kraft rasch ab, und in der Mitte selbst oder nahe daran findet sich eine Zone rings um den Stab, welche gar keine magnetische Wirksamkeit äufsert. Sie wird: neutrale Zone, oder auch: magnetischer Aequator genannt. Eine die beiden Pole verbindende gerade Linie heifst: magnetische Axe.

Zuweilen haben Magnete mehr als zwei Pole, sogenannte Zwischenpole, oder Folgepunkte. Sie können sich an sehr verschiedenen Stellen der Stäbe und in sehr verschiedenen Abständen von der Mitte, ja im Mittelpunkte selbst vorfinden. Man entdeckt sie leicht; denn Eisenfeile über den Magnet gestreut häuft sich an denselben zu einem dichten borstigen Barte. Am anschaulichsten lässt sich die Lage der Pole machen, wenn man einen Glasstreifen von der Länge des Magnetstabes auf diesen legt, dann Eisenfeile mittelst eines Siebs gleichförmig darüber ausbreitet und mehrmals mäfsig anstöfst. Die Feilspäne ordnen sich dadurch zu Strahlen, die von je zweien Polen nach allen Richtungen ausgehend sich gegen einander biegen und zum Theil so in einander verlaufen, dass dadurch geschlossene Bögen entstehen.

Eine magnetische Stahlnadel und im Allgemeinen jeder Magnetstab mit zwei Polen, der um einen festen Punkt oder um eine feste Axe herum beweglich ist, wird Magnetnadel genannt. Magnetnadeln, sich selbst überlassen, nehmen eine bestimmte Richtung an, in welche sie, daraus entfernt, nach einer Reihe von Schwingungen immer wieder zurückkehren.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln richten sich ungefähr von Norden nach Süden. Ihr nach Norden gerichtetes Ende pflegt man dann ihren Nordpol, das nach Süden gerichtete ihren Südpol zu nennen. Eine Ebene, welche man sich durch die magnetische Axe der ruhenden Nadel und zugleich durch den Mittelpunkt der Erde gelegt

denkt, heifst der magnetische Meridian des Orts, wo sich die Nadel befindet.

Der magnetische Meridian eines Orts fällt mit seinem geographischen Meridian gewöhnlich nicht zusammen. Der Winkel, welchen beide Ebenen bilden, heifst die Abweichung (Declination). Dieser Winkel ändert sich mit dem Beobachtungsorte und ist auch an ein und demselben Orte sehr merklichen Schwankungen unterworfen; nicht nur im Laufe der Jahre und Jahrhunderte (säculäre Schwankungen), sondern täglich und stündlich (Variationen der Declination).

Die täglichen Schwankungen treten im Allgemeinen sehr regelmäfsig ein. Der Nordpol der horizontalen Nadel geht in Europa von $1\frac{1}{4}$ Uhr Nachmittags bis zum andern Morgen 7 bis 8 Uhr von Westen gegen Osten und kehrt dann von 8 Uhr Morgens bis Nachmittags nach Westen zurück. Diese Bewegung geschieht in derselben Weise in jedem Monate des Jahres, nur ist sie im Sommer etwas gröfser als im Winter. Ein ähnliches Verhalten hat man auch in Nordamerika und überhaupt in mittleren Breiten auf der nördlichen Halbkugel wahrgenommen. In mittleren Breiten der südlichen Erdhälfte treten aber gleichzeitig gerade die entgegengesetzten Schwankungen ein. Ihre Ursache kennt man bis jetzt eben so wenig wie die der säculären Schwankungen.

Die absolute Gröfse der täglichen Schwankungen beträgt in der Regel nur wenige Minuten. Zuweilen wird sie jedoch durch unregelmäfsige Einflüsse (Störungen) sehr auffallend und plötzlich vergröfsert. Sehr bemerkenswerth ist der den regelmäfsigen Gang der Magnetnadel störende Einfluss des Nordlichts.

Die Declination ist gegenwärtig im westlichen Deutschland 22 bis 20^0 westlich und vermindert sich nach den Ostgränzen von Deutschland hin bis unter 17^0. In Berlin betrug sie im Jahre 1840: $17^0\,5'$, in Göttingen $18^0\,38'$. In ganz Europa, im südwestlichen Asien, so wie in ganz Afrika und den östlichen Theilen von Nord- und Südamerika ist sie westlich. Dagegen im ganzen übrigen Theile von Amerika, so wie im gröfsten Theile des übrigen Asiens, mit Ausnahme eines Theils des östlichen Sibiriens und östlichen Chinas, findet man eine östliche Abweichung der Magnetnadel. Die Gränzen der östlichen und westlichen Abweichung bilden Linien ohne Declination. Linien, durch welche man Orte gleicher Declination an der Oberfläche der Erde verbindet, werden isogonische Linien genannt.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln, die mittelst eines getheilten Kreises den Ablenkungswinkel der Nadel erkennen lassen, werden Declinations-Boussolen oder Compasse genannt. Sind sie aber besonders bestimmt, die absolute Declination oder deren Variationen zu messen und zu diesem Zweck mit feineren Messhülfsmitteln versehen, so nennt man sie Declinatorien.

Wenn eine Magnetnadel genau in ihrem Schwerpunkte aufgehängt wird und nach allen Richtungen frei beweglich ist, so nimmt ihre magnetische Axe an den meisten Orten der Erde keine wagerechte Stellung an, sondern neigt sich in der Ebene ihres Meridians mehr oder weniger beträchtlich gegen den Horizont. Dies ist die Neigung oder Inclination der Magnetnadel.

Nur an gewissen Punkten unfern des Erdäquators behauptet die Magnetnadel eine wagerechte Lage. Diese Punkte bilden eine geschlos-

wodurch die Analyse ein von dem angegebenen Verhältniss mehr oder weniger abweichendes Resultat giebt. Mitunter dürfte der Grund dieser Abweichungen aber auch in dem analytischen Verfahren liegen, da die genaue Bestimmung der relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul keineswegs leicht ist. In anderen Magneteisensteinen tritt Titaneisen als Beimengung auf; es scheint deren aber auch zu geben, in welchen das Titanoxyd einen Theil des Eisenoxyds vertritt. Dies ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Titanoxyd . .	8,69	10,39
Eisenoxyd . .	61,27	59,28
Eisenoxydul . .	31,80	29,07
	101,76	98,74

I. Magneteisen aus dem zersetzten Basalt des Virneberges bei Rheinbreitenbach, nach Rhodius[1]); II. sogenanntes schlackiges Magneteisen aus dem Basalt von Unkel, nach Rammelsberg. Das directe Resultat der ersten Analyse ergab nämlich 9,63 Titansäure und 94,12 Eisenoxyd, das der zweiten 11,51 Titansäure, 48,07 Eisenoxyd und 39,16 Eisenoxydul. Daraus wurden die obigen Zusammensetzungen berechnet. Die von Rammelsberg angewendete analytische Methode führt eine etwas zu hohe Bestimmung des Eisenoxydgehaltes mit sich. Genth[2]) analysirte einen magnetischen Eisenmulm (durch Einwirkung des Basalts auf Spatheisenstein entstanden) von der Grube Alte Birke bei Siegen und fand darin 66,20 Eisenoxyd, 13,87 Eisenoxydul, 17,00 Manganoxydul, 0,09 Kupferoxyd und 1,75 Sand nebst anderen Beimengungen. Dies wäre also ein Magneteisenstein von der Formel $(FeO, MnO) . Fe_2O_3$. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Magneteisensteine vorkommen, in denen Fe_2O_3 und FeO durch noch andere Substanzen, als Ti_2O_3 und MnO, theilweise ersetzt sind; besonders dürfte man hierbei seine Aufmerksamkeit auf NiO zu richten haben. In dem Siegener Eisenmulm hat Schnabel[3]) Spuren von Kobalt gefunden, sowie in einem Magneteisen von Altenberg im sächsischen Erzgebirge Kersten[4]) eine kleine Menge Chromoxyd. — Das Magneteisen krystallisirt in Formen des Tesseralsystems. Am häufigsten kommt es in Octaëdern vor, welche nicht selten mit anderen holoëdrischen Gestalten combinirt sind. Spaltbar nach den Flächen des Octaëders, in sehr verschiedenem Grade der Vollkommenheit. Von muscheligem bis unebenem Bruch. Härte: theils geringer, theils gröfser als die des Feldspathes. Specif. Gew. = 4,9—5,2. Undurchsichtig, metallglänzend, eisenfarbig in verschiedenen Nüancen. Strich: schwarz. Wird vom Magnete angezogen und ist mitunter attractorisch magnetisch. In feingepulvertem Zustande wird der Magneteisenstein von erhitzter Salzsäure ziemlich leicht gelöst; wendet man eine unzureichende Säuremenge an, so wird vorzugsweise Eisenoxydul extrahirt, während ein bräunlich eisenoxydreicher Rückstand bleibt. Vor dem Löthrohre verhält er sich, wenn er frei von Beimischungen ist, wie reines Eisenoxyd. — Der Magneteisenstein wird in grofser Verbreitung angetroffen. Er findet sich besonders in Lagern und Stöcken.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 218. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 277. — [3]) Rammelsb. Handwörterb. Supplem. IV, S. 147. — [4]) Erdm. Journ. Bd. XXXI, S. 106.

Wenn er auch an einigen Orten in mehr oder weniger gangförmigen Massen auftritt, so scheint er doch stets von gleichzeitiger Bildung mit der ihn umgebenden Gebirgsart zu seyn. Bei Arendal in Norwegen kommt Magneteisenstein vor, welcher bruchstückartige Partien von Granat und Hornblende einschliefst. Bei näherer Untersuchung ergiebt sich aber, dass auch hier nur eine gleichzeitige Bildung stattgefunden hat [1]). In vielen Gebirgsarten kommt Magneteisen fein eingesprengt vor; in einigen, wie namentlich im Basalt und Dolerit, tritt er als wesentlicher Gemengtheil auf. Sehr häufig findet er sich im Talkschiefer, Chloritschiefer und Serpentin. Nicht immer aber rührt ein geringer Magnetismus einer Gebirgsart von eingesprengtem Magneteisen her, sondern hat seinen Grund in anderen eisenhaltigen Gemengtheilen derselben [2]). An mehreren Orten hat man Pseudomorphosen von Eisenoxyd (Eisenglanz) nach Magneteisen angetroffen, welche durch oxydirende Einwirkungen aus letzterem entstanden sind [3]). — Der Magneteisenstein ist eins der wichtigsten Eisenerze. Besonders in Schweden und Norwegen kommt er in grofser Menge und Verbreitung vor. Aus den Erzen von Dannemora, Arendal u. s. w. wird ganz vorzügliches Stabeisen und ausgezeichneter Stahl gewonnen. — Die Bildung von krystallisirtem Magneteisen bei verschiedenen Hüttenprocessen ist neuerlich mehrfach beobachtet worden, namentlich beim Rösten von Spatheisenstein und beim Verschmelzen von Eisenerzen im Hohofen [4]). Kleine Octaëder von Magneteisen (etwa von der Gröfse eines Senfkorns) fanden sich auf der Heerdsohle eines Flammofens, in welchem man zu Freiberg die kupfer- und eisenreichen Rückstände von der Silberextraction auf Schwarzkupfer verschmolzen hatte. Der von der Extraction herrührende Kochsalzgehalt dieser Rückstände dürfte hierbei mitwirkend gewesen seyn. *Th. S.*

Magnetismus, ist der Name einer Eigenschaft, oder eines eigenthümlichen Zustandes, welchen viele Körper unter günstigen Umständen annehmen können. Körper, die in diesen Zustand getreten sind, geben es durch eine wechselseitige Wirkung, Anziehung oder Abstofsung, zu erkennen, die sich schon in der Entfernung äufsert und mit der elektrischen Anziehung und Abstofsung einige Aehnlichkeit hat.

Vor nicht langer Zeit kannte man den Magnetismus nur als die Eigenschaft einiger weniger Körper: des Eisens, des Nickels, des Kobalts, so wie mehrerer Verbindungen dieser Stoffe. Jetzt weifs man aber, dass die Ursache dieses Zustandes eine fast eben so allgemein verbreitete und nicht weniger einflussreiche Naturthätigkeit ist, wie die Elektricität.

Einige Körper, insbesondere unter den niederen Verbindungsstufen des Eisens, wie Magneteisenstein, zeigen sich zuweilen schon bei ihrem natürlichen Vorkommen magnetisch, und werden deshalb **natürliche Magnete** genannt. Bei ihnen wurde der Magnetismus zuerst, schon im Alterthum wahrgenommen. Auch das metallische Eisen ist selten ganz frei von Magnetismus. Ein **kräftiger** Magnetismus des Eisens muss jedoch immer erst künstlich hervorgerufen werden. Einmal vor-

1) Th. Scheerer in v. Leonh. Jahrb. 1843, S. 651. — 2) Delesse, sur le pouvoir magnetique des roches, Ann. d. mines, 4 sér., T. 14, p. 81. — 3) Blum's Pseudomorphosen, S. 32. — 4) Hausmann, Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde; Abhandl. im 4. Bde. d. Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen.

handen, zeigt er sich in hartem und insbesondere in solchem Eisen, das in geringem Verhältnisse fremde Beimengungen enthält, am haltbarsten. Vor allen andern Körpern zeichnet sich der gehärtete Stahl durch seine Fähigkeit aus, einen dauernden und zugleich kräftigen magnetischen Zustand anzunehmen. Künstliche Magnetstäbe werden deshalb gewöhnlich aus gehärtetem Stahl verfertigt; daher Stahlmagnete.

Man erkennt einen Magneten sogleich aus seiner Eigenschaft: Eisenfeile und bei gröfserer Stärke der magnetischen Beschaffenheit selbst gröfsere Eisenstücke anzuziehen und bei eintretender Berührung festzuhalten. Hängt man einen Stab von weichem Eisen in seinem Mittelpunkte so auf, dass er in wagerechter Lage um diesen Punkt herum leicht beweglich ist, und nähert man demselben einen Magnet, so wird dasjenige Ende des Stabs, welches gerade dem Magnete zunächst steht, schon aus beträchtlicher Entfernung angezogen und dadurch der Stab in eine schwingende Bewegung versetzt.

Diese Wirkungen der Magnete auf Eisen äufsern sich nicht nur durch die meisten andern Körper fast ungeschwächt hindurch, wie durch Luft, Glas, Papier, Holz etc., sondern auch durch den leeren Raum.

An gewissen Stellen der Magnetstäbe zeigt sich ihre eigenthümliche Kraft in auffallend gröfserer Stärke als an allen übrigen. Man nennt sie Pole. Gewöhnlich hat ein Magnetstab zwei Pole, die in geringer Entfernung von seinen Enden liegen, aber niemals die Endpunkte selbst sind. Von den Polen gegen die Mitte hin nimmt die magnetische Kraft rasch ab, und in der Mitte selbst oder nahe daran findet sich eine Zone rings um den Stab, welche gar keine magnetische Wirksamkeit äufsert. Sie wird: neutrale Zone, oder auch: magnetischer Aequator genannt. Eine die beiden Pole verbindende gerade Linie heifst: magnetische Axe.

Zuweilen haben Magnete mehr als zwei Pole, sogenannte Zwischenpole, oder Folgepunkte. Sie können sich an sehr verschiedenen Stellen der Stäbe und in sehr verschiedenen Abständen von der Mitte, ja im Mittelpunkte selbst vorfinden. Man entdeckt sie leicht; denn Eisenfeile über den Magnet gestreut häuft sich an denselben zu einem dichten borstigen Barte. Am anschaulichsten lässt sich die Lage der Pole machen, wenn man einen Glasstreifen von der Länge des Magnetstabes auf diesen legt, dann Eisenfeile mittelst eines Siebs gleichförmig darüber ausbreitet und mehrmals mäfsig anstöfst. Die Feilspäne ordnen sich dadurch zu Strahlen, die von je zweien Polen nach allen Richtungen ausgehend sich gegen einander biegen und zum Theil so in einander verlaufen, dass dadurch geschlossene Bögen entstehen.

Eine magnetische Stahlnadel und im Allgemeinen jeder Magnetstab mit zwei Polen, der um einen festen Punkt oder um eine feste Axe herum beweglich ist, wird Magnetnadel genannt. Magnetnadeln, sich selbst überlassen, nehmen eine bestimmte Richtung an, in welche sie, daraus entfernt, nach einer Reihe von Schwingungen immer wieder zurückkehren.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln richten sich ungefähr von Norden nach Süden. Ihr nach Norden gerichtetes Ende pflegt man dann ihren Nordpol, das nach Süden gerichtete ihren Südpol zu nennen. Eine Ebene, welche man sich durch die magnetische Axe der ruhenden Nadel und zugleich durch den Mittelpunkt der Erde gelegt

denkt, heiſst der **magnetische Meridian** des Orts, wo sich die Nadel befindet.

Der magnetische Meridian eines Orts fällt mit seinem geographischen Meridian gewöhnlich nicht zusammen. Der Winkel, welchen beide Ebenen bilden, heiſst die **Abweichung** (**Declination**). Dieser Winkel ändert sich mit dem Beobachtungsorte und ist auch an ein und demselben Orte sehr merklichen Schwankungen unterworfen; nicht nur im Laufe der Jahre und Jahrhunderte (**säculäre Schwankungen**), sondern täglich und stündlich (**Variationen der Declination**).

Die täglichen Schwankungen treten im Allgemeinen sehr regelmäſsig ein. Der Nordpol der horizontalen Nadel geht in Europa von $1\frac{1}{4}$ Uhr Nachmittags bis zum andern Morgen 7 bis 8 Uhr von Westen gegen Osten und kehrt dann von 8 Uhr Morgens bis Nachmittags nach Westen zurück. Diese Bewegung geschieht in derselben Weise in jedem Monate des Jahres, nur ist sie im Sommer etwas gröſser als im Winter. Ein ähnliches Verhalten hat man auch in Nordamerika und überhaupt in mittleren Breiten auf der nördlichen Halbkugel wahrgenommen. In mittleren Breiten der südlichen Erdhälfte treten aber gleichzeitig gerade die entgegengesetzten Schwankungen ein. Ihre Ursache kennt man bis jetzt eben so wenig wie die der säculären Schwankungen.

Die absolute Gröſse der täglichen Schwankungen beträgt in der Regel nur wenige Minuten. Zuweilen wird sie jedoch durch unregelmäſsige Einflüsse (**Störungen**) sehr auffallend und plötzlich vergröſsert. Sehr bemerkenswerth ist der den regelmäſsigen Gang der Magnetnadel störende Einfluss des Nordlichts.

Die Declination ist gegenwärtig im westlichen Deutschland 22 bis 20^0 westlich und vermindert sich nach den Ostgränzen von Deutschland hin bis unter 17^0. In Berlin betrug sie im Jahre 1840: $17^0\,5'$, in Göttingen $18^0\,38'$. In ganz Europa, im südwestlichen Asien, so wie in ganz Afrika und den östlichen Theilen von Nord- und Südamerika ist sie westlich. Dagegen im ganzen übrigen Theile von Amerika, so wie im gröſsten Theile des übrigen Asiens, mit Ausnahme eines Theils des östlichen Sibiriens und östlichen Chinas, findet man eine östliche Abweichung der Magnetnadel. Die Gränzen der östlichen und westlichen Abweichung bilden Linien ohne Declination. Linien, durch welche man Orte gleicher Declination an der Oberfläche der Erde verbindet, werden **isogonische Linien** genannt.

Wagerecht schwingende Magnetnadeln, die mittelst eines getheilten Kreises den Ablenkungswinkel der Nadel erkennen lassen, werden **Declinations-Boussolen** oder **Compasse** genannt. Sind sie aber besonders bestimmt, die absolute Declination oder deren Variationen zu messen und zu diesem Zweck mit feineren Messhülfsmitteln versehen, so nennt man sie **Declinatorien**.

Wenn eine Magnetnadel genau in ihrem Schwerpunkte aufgehängt wird und nach allen Richtungen frei beweglich ist, so nimmt ihre magnetische Axe an den meisten Orten der Erde keine wagerechte Stellung an, sondern neigt sich in der Ebene ihres Meridians mehr oder weniger beträchtlich gegen den Horizont. Dies ist die **Neigung** oder **Inclination** der Magnetnadel.

Nur an gewissen Punkten unfern des Erdäquators behauptet die Magnetnadel eine wagerechte Lage. Diese Punkte bilden eine geschlos-

sene krumme Linie, welche rings um die Erde herum läuft und den Aequator an zwei Stellen durchschneidet. Man nennt sie den magnetischen Erdäquator. Nördlich von dieser Linie senkt sich das nördliche Ende und südlich das südliche Ende, mehr und mehr je weiter man sich von dem Aequator entfernt. Im mittleren Deutschland beträgt die Neigung 68°. Auf einem Punkte der Erde unter 70° 5′ N. B. und 263° 14′ Länge, östlich von Greenwich, stellt sich die Inclinationsnadel senkrecht, ihren Nordpol abwärts gekehrt. Auf einem zweiten Punkte, ungefähr unter 68° S. B. und 146° Länge, stellt sie sich ebenfalls senkrecht, jedoch ihr südliches Ende abwärts gekehrt. Diese beiden Punkte sind die magnetischen Erdpole. Eine wagerecht schwingende Magnetnadel ist über diesen Punkten völlig richtungslos (astatisch). Linien an der Erdoberfläche, durch welche man die Orte gleicher Neigung verbunden denkt, heifsen isoklinische Linien.

Wird irgend einer der Pole eines Magnetstabs der Magnetnadel von der Seite genähert, so entfernt sie sich aus der Ebene des magnetischen Meridians, indem sie einen ihrer Pole dem genäherten des Magnets zuwendet. Nach einer Reihe von Schwingungen erhält sie (bei unveränderter Lage des Magnets) zuletzt eine neue Gleichgewichtslage, in die sie, daraus entfernt, immer wieder zurückkehrt. Kehrt man hierauf den Magnetstab herum, so ändert auch die Nadel ihr Stellung, so dass derjenige ihrer Pole, welcher sich vorher dem einen Ende des Stabs zu nähern suchte, sich jetzt von dem entgegengesetzten Ende zu entfernen strebt.

Wird der eine Pol einer Magnetnadel dem entgegengesetzt gerichteten einer andern, nämlich das nördliche Ende der einen dem südlichen der andern genähert, so ziehen sie einander an. Dagegen die gleichgerichteten Pole stofsen sich ab. Nähert man einer Magnetnadel, die unter dem Einflusse des einen Pols eines Magnetstabs steht, von derselben Seite den entgegengesetzten Pol eines andern eben so kräftigen oder kräftigeren Magnets, so kehrt die vorher aus ihrer natürlichen Gleichgewichtslage herausgetretene Nadel wieder in dieselbe zurück. Die Magnetpole sind also nicht nur der Lage nach, sondern auch hinsichtlich ihrer Wirkungen einander entgegengesetzt. Entgegengesetzte Magnetpole vermögen ihre Wirksamkeit nach Aufsen wechselseitig aufzuheben oder zu binden, ganz oder theilweise, je nach ihrer relativen Stärke und Stellung. Um diesen Gegensatz bestimmter zu bezeichnen, hat man dem Nordpole der Nadel, so wie dem gleichartigen, d. h. dem abstofsenden eines jeden andern Magnets den Namen des positiven (+) Pols, dem Südpole den Namen des negativen (—) Pols beigelegt.

Den Gegensatz selbst in den Wirkungen beider Pole nennt man magnetische Polariät.

Magnete können zwar mehr als zwei Pole haben, aber ihrem Verhalten nach sind diese immer nur von zweierlei Art, nämlich positive oder negative Pole, und immer findet man darunter wenigstens einen positiven und einen negativen.

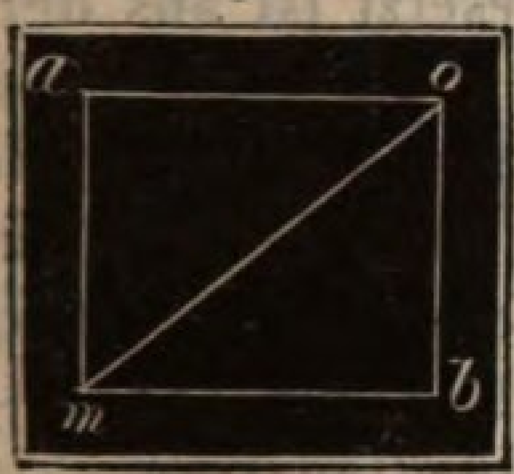
Eine kleine, in horizotaler und verticaler Richtung bewegliche Magnetnadel, über der Mitte eines starken, geradlinigten Magnetstabs aufgehängt, nimmt eine mit der Richtung der Magnetaxe des Stabs gleichlaufende Lage an, doch so, dass ihr Nordpol sich dem Südpole des Stabs, ihr Südpol sich dem Nordpole des Stabs zuwendet. In diese Lage kehrt

die Nadel, so oft man sie daraus entfernen mag, stets wieder zurück. Rückt man ihren Aufhängepunkt aus der Mittellinie gegen das eine oder andere Ende des Stabs hin, so senkt sich ihre gegen dieses Ende gerichtete Spitze. Kommt der Aufhängepunkt senkrecht über einen der Pole des Stabs zu stehen, so erhält auch die Nadel eine senkrechte Stellung, dergestalt, dass der eine ihrer Pole sich dem ungleichnamigen des Stabs so weit wie möglich nähert.

Befindet sich der Aufhängepunkt einer Nadel, die nur in der wagerechten Ebene beweglich ist, in der verlängerten Axe eines senkrecht aufgestellten Magnetstabs, so sind ihre Schwingungen, so wie die Richtung, in der sie zur Ruhe kommt, ganz unabhängig von den Einfluss des Stabs. Beziehungsweise zur Einwirkung dieses Stabs ist also die Nadel astatisch.

Man erkennt aus diesem Verhalten, dass die Einwirkung der Erde auf die Magnetnadel mit derjenigen eines magnetischen Stahlstabs die gröfste Aehnlichkeit besitzt. Man betrachtet daher auch die Erde als magnetisch. Der magnetische Meridian eines Ortes bezeichnet die Richtungsebne des Erdmagnetismus, die Inclination in dieser Ebene die Richtung seiner stärksten Kraft an diesem Orte.

Fig. 1.



In der wagerechten Ebene kann nur ein Theil dieser Kraft zur Wirksamkeit gelangen. Bezeichnet z B. die Linie om, Fig. 1, die Ruhelage der Inclinationsnadel, Winkel $aom = \alpha$ ihren Neigungswinkel mit der Horizontalebene, so ist $I \cos. \alpha$ die wagerechte Richtungskraft (Directionskraft) des Erdmagnetismus auf die Nadel, wenn I die absolute Intensität dieser Kraft in der Richtung der Linie om bedeutet. Eben so findet man $I \sin. \alpha$ als Ausdruck für die senkrechte Directionskraft.

Wäre die absolute Stärke der magnetischen Kraft an allen Punkten der Erdoberfläche gleich grofs, so würde doch der wagerechte Theil derselben, nämlich $I \cos. \alpha$, bei zunehmender Inclination abnehmen müssen. So erklärt es sich, warum über den magnetischen Erdpolen, bei einem Neigungswinkel von 90^0 (dessen Cosinus also 0 ist) die wagerechte Directionskraft ganz verschwinden muss. Man kann die Magnetnadel aber auch an jedem andern Orte gegen die Einwirkung des Erdmagnetismus astatisch machen, wenn man sie nöthigt, in einer auf der Richtung der Inclination winkelrechten Ebene zu schwingen.

Die Magnetnadel ist ein Pendel, das magnetischen Einwirkungen folgt, ähnlich wie das Schwerependel der Schwerkraft. Gleich wie die Richtung der Nadel während ihrer Ruhelage die Richtung der darauf einwirkenden magnetischen Kraft anzeigt, eben so kann man aus ihrer Schwingungszeit die Gröfse dieser Kraft ableiten; denn nach dem bekannten Gesetze der Pendelschwingungen verhält sich die Kraft umgekehrt, wie das Quadrat der Schwingungszeit oder auch direct wie das Quadrat der Anzahl Schwingungen, die in einer bestimmten Zeit, z. B. in einer Minute vollendet werden.

Indem man ein und dasselbe magnetische Pendel nach und nach an verschiedenen Orten schwingen lässt, gewinnt man daher die erforderlichen Daten, um die magnetischen Kräfte der Erde an diesen Orten zu vergleichen. Wirklich sind auf diesem Wege zahlreiche Messungen der wagerechten Directionskraft ausgeführt worden. Durch Division mit

dem Cosinusse der Neigung liefs sich dann die jedesmalige absolute Directionskraft (die Kraft in der Richtung der Neigungsnadel) leicht ermitteln. Man fand so, dass die ganze Intensität des Erdmagnetismus nördlich und südlich vom magnetischen Aequator allmälig zunimmt, und am Punkte ihres gröfsten Werthes im nördlichen Amerika, unter 54° 32′ N.B. und 261° 27′ Länge, noch einmal so grofs ist, als am Punkte ihres kleinsten Werthes, der sich in der Nähe der Insel St. Helena befindet. Linien gleicher magnetischer Kraft über die Oberfläche der Erde gezogen, heifsen isodynamische Linien.

Die aus den Schwingungszeiten einer Magnetnadel hergeleiteten Werthe der erdmagnetischen Kraft sind nur unter der Voraussetzung vergleichbar, dass die Nadel während der ganzen Versuchszeit ihre magnetische Beschaffenheit nicht verändert habe; denn die Erfahrung lehrt, dass ein und dieselbe Magnetnadel rascher oder langsamer schwingt, je nachdem sie mehr oder weniger magnetisch geworden ist. Auch ändert sich an ein und demselben Orte, mit jeder Nadel, die man zu den Versuchen wählt, die aus der Schwingungszeit berechnete Kraft. Man erkennt hieraus, dass die Directionskraft des Erdmagnetismus eine zusammengesetzte Gröfse ist; zusammengesetzt aus der Intensität des Erdmagnetismus und der magnetischen Kraft der schwingenden Nadel, ähnlich wie die Gröfse des Gewichtes eines Körpers zusammengesetzt ist aus der wechselseitigen anziehenden Kraft seiner eignen Masse und derjenigen der Erde. Es sey T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus an einem Orte, m die magnetische Kraft einer Nadel, so giebt das Product Tm die diese Nadel richtende Kraft. Man sieht ein, dass diese Kraft, so lange sich m nicht ändert, der Stärke des Erdmagnetismus proportional ist, mithin als ein vergleichbarer Ausdruck dafür gelten kann.

Die Einwirkung eines Magnetstabs auf eine entfernte Nadel steht im zusammengesetzten Verhältnisse seiner eignen Kraft (M) und derjenigen der Nadel (m); sie entspricht daher dem Producte Mm. — Die Kraft des Magnetstabs ist die Mittlere (Resultante) aller der über seine ganze Länge vertheilten magnetischen Kräfte, welche auf der einen Hälfte des Stabs positiv, auf der andern negativ, folglich in ihrer Wirksamkeit auf die entfernte Nadel einander entgegengesetzt sind.

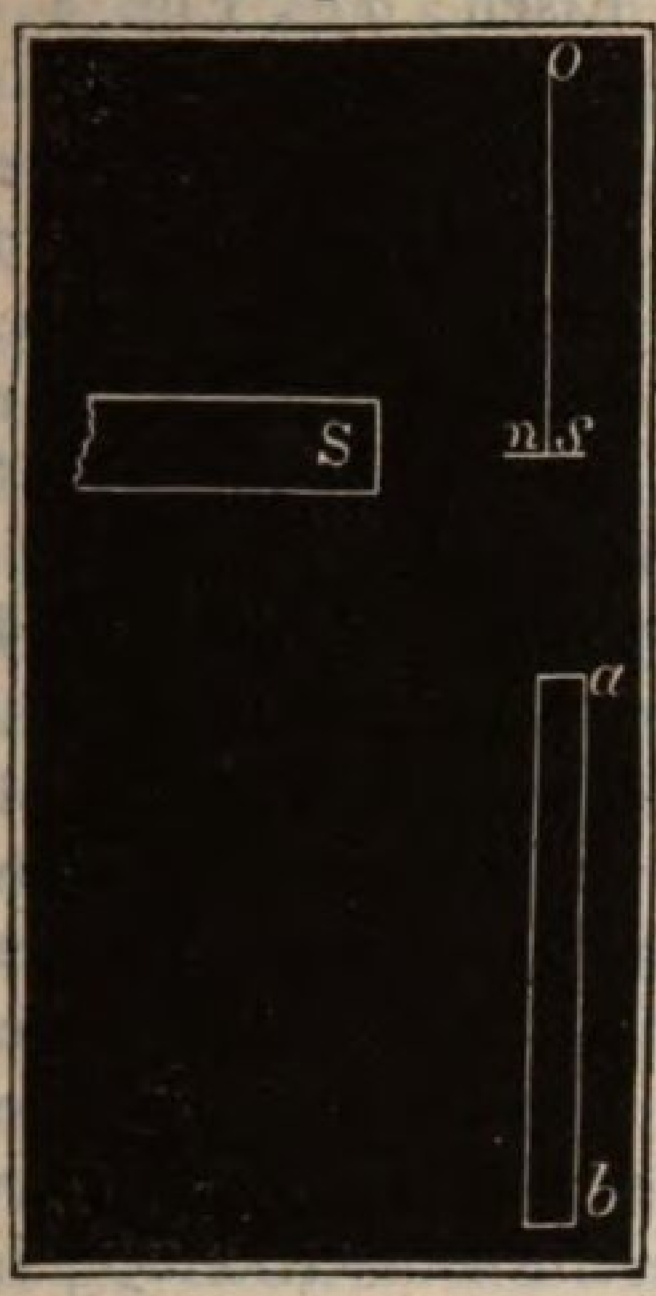
Dass ein Magnetstab unter diesen Umständen gleichwohl einen sehr merklichen Einfluss aus der Entfernung ausüben kann, kann nur eine Folge des ungleichen Abstandes seiner Pole von denjenigen der Nadel seyn. In der That findet man, dass letztere dem Einflusse des einen Pols um so vollständiger gehorchen muss, je weiter der andere entfernt gehalten wird. — Um nun die Einwirkung des einen Pols möglichst unabhängig von derjenigen des andern kennen zu lernen, brachte man einen dünnen, aber sehr langen magnetisirten Stahldraht, Fig. 2, in senkrechter Stellung in den Meridian einer ganz kurzen wagerecht schwingenden Magnetnadel, so dass ihre magnetische Axe in gleiche Höhe mit dem einen Pole des Drahts zu liegen kam. Bei dieser Anordnung konnte die Wirksamkeit des andern Pols theils wegen der weit gröfseren Entfernung, theils wegen der schiefen Richtung unbeachtet bleiben. Die Schwingungen der Nadel erfolgten also jetzt unter dem gleichzeitigen Eindruck des Erdmagnetismus und des genäherten Magnetpols. Aus der Schwingungszeit konnte die wirkende Kraft berechnet werden. Wurde von dieser die Directionskraft des Erdmagnetismus, nämlich Tm abge-

zogen, so blieb die des Magnetpols als Rest. Dieser Rest wurde bei verschiedenen Abständen des Magnetpols von der Nadel bestimmt; und so fand man, dass **die Gröfse ihrer wechselseitigen Einwirkung dem Quadrate des Abstandes, vom Pole bis zum Mittelpunkte der Nadel umgekehrt proportional ist.** Dieses Gesetz gilt jedoch nur, wenn die Nadel verglichen mit dem Abstande sehr klein ist, und so lange man berechtigt ist, den Einfluss des andern Pols als verschwindend klein zu vernachlässigen.

Fig. 2.



Fig. 3.



Ein kleiner Stab *ns*, Fig. 3, von weichem, unmagnetischem Eisen nach Art der Magnetnadel aufgehängt, schwingt in der Nähe eines kräftigen Magnetpols (*S*) ganz ähnlich wie eine Magnetnadel. Nähert man von der Seite einen andern Magneten *ab*, so bemerkt man, dass der schwingende Stab polarisch geworden ist, denn das eine seiner Enden wird von dem genäherten Magnete angezogen, das andere abgestofsen, und zwar hat das dem Magnetpol *S* zunächst liegende Ende des Eisenstabs einen ungleichnamigen Pol, das entferntere Ende einen gleichnamigen Pol erhalten. Diese Polarität besteht jedoch nur unter dem Einflusse des wirksamen Pols; durch Umkehrung des Stabs verkehrt sich sogleich auch seine Polarität; sie verschwindet, wenn der wirksame Pol entfernt wird.

Es ist einleuchtend, dass in ähnlicher Weise alles weiche Eisen in der Nähe eines Magnets polarisch werden muss. So erklärt sich, warum das Eisen von den Magneten angezogen und festgehalten wird.

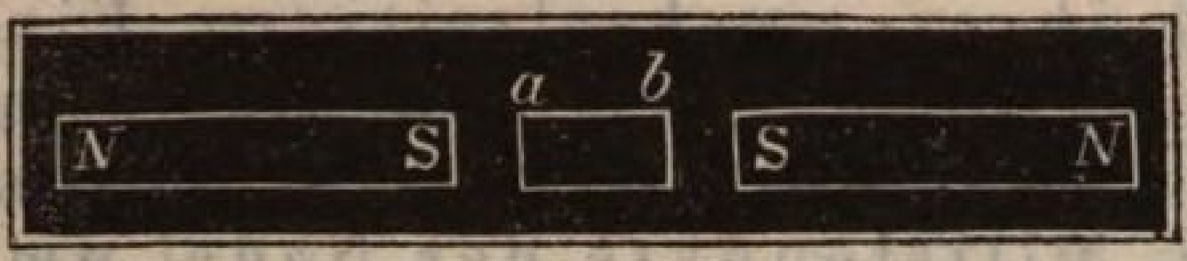
Auch Stahlstäbe, die noch nicht magnetisch sind, können unter dem Einflusse kräftiger Magnete, Polarität annehmen, obschon weniger willig. Dafür ist der in ihnen einmal hervorgebrachte Magnetismus haltbarer. Dieser Widerstand, welchen gehärteter Stahl der Entwickelung des Magnetismus in seiner eignen Masse entgegensetzt und der andererseits das Verschwinden des einmal erzeugten Magnetismus erschwert, wird (worin nun auch das Wesen dieses Widerstandes beruhen mag) mit dem Worte **Coercitivkraft** bezeichnet. Alles unreine, so wie auch das bearbeitete und dadurch an der Oberfläche hart gewordene Eisen besitzt Coercitivkraft. Am geringsten ist dieselbe in reinem, weichen Schmiedeeisen. Dieses wird also am leichtesten magnetisch und verliert den gewonnenen Magnetismus am vollständigsten wieder.

Die magnetische Polarität des weichen Eisens entwickelt sich schon unter dem Einflusse des Erdmagnetismus. Eine Stange von Schmiedeeisen kann sich nur dann ganz magnetisch verhalten, wenn ihre Längenrichtung mit derjenigen der magnetischen Erdanziehung einen rechten Winkel bildet. In jeder anderen Lage bildet sich an dem am meisten nach Norden oder am tiefsten stehenden Ende ein positiver Pol, am andern ein negativer. Diese Polarität wird am vollständigsten entwickelt,

wenn man die Stange mit der ruhenden Inclinationsnadel gleichlaufend richtet.

Wenn man einem kurzen Stücke Eisen, *ab*, Fig. 4, das noch frei von Magnetismus ist, die gleichnamigen Pole zweier ungefähr gleich starker Magnete (von welchen jeder einzeln es kräftig anziehen würde) gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten nähert, so bleibt es unmagnetisch und wird nicht angezogen; als Nadel aufgehängt, wird es unter dem Einflusse beider Magnetstäbe nicht zum Schwingen kommen, weil der eine die von dem andern hervorgerufene Polarität wieder aufhebt. Dasselbe findet statt, wenn dem Eisenstücke von derselben Seite her gleichzeitig der Nordpol des einen und der Südpol des andern Magnetstabs dargeboten wird. Hatte sich das Eisen zuvor an dem einen Magnete, z. B. an seinem Nordpole angehängt, so fällt es bei der Annäherung des Südpols des andern wieder ab. Nähert man dagegen die gleichartigen Pole von derselben Seite oder die ungleichartigen von entgegengesetzten Seiten, so wird die magnetische Entwickelung im Eisenstücke begünstigt. Während es z. B. von dem einen oder andern Stab allein nicht getragen wurde, so kann es jetzt getragen werden.

Fig. 4.



Bei den hufeisenförmig gebogenen Magnetstäben, deren Pole durch ein Stück weiches Eisen, durch den sogenannten Anker, verbunden sind, wirkt jeder Pol verstärkend auf die Kraft, womit der andere von dem Eisen angezogen wird. Disse Form der Magnete eignet sich daher vorzugsweise, um ein grofses Tragungsvermögen zu erzielen. Ein Anker von hinlänglichem Umfange, so lange er mit beiden Polen in Berührung steht, vertritt die Stelle eines zweiten Magnets von nahe gleicher Kraft, der mit dem ursprünglichen mit verkehrten Polen verbunden ist. Hufeisenmagnete mit angelegtem Anker besitzen daher eine äufserst geringe Wirksamkeit in die Ferne.

Durch Aufeinanderlegen mehrerer, gerader oder gebogener Magnetstäbe von gleicher oder fast gleicher Länge und Gestalt, erhält man einen zusammengesetzten Magnet (ein magnetisches Magazin) von verstärkter Kraft. Das Zusammenlegen vermindert jedoch leicht die Wirkung der einzelnen Magnetstreifen, so dass ihre Gesammtkraft meistens weniger beträgt, als die Summe der Kräfte der noch getrennt erhaltenen Streifen.

Um die Erscheinungen der magnetischen Anziehung und Abstofsung zu erklären, hat man angenommen, dass die materiellen Theile eines jeden Magnets unter dem Einflusse zweier Kräfte stehen, deren jede, für sich betrachtet, sich dadurch charakterisirt, dass die damit behafteten Punkte sich wechselseitig abstofsen. Man nennt sie die positive und negative magnetische Kraft, weil sie in ihren wechselseitigen Beziehungen entgegengesetzt sind. Sie wirken anziehend auf einander und treten, wenn beide in ein und demselbem Punkte in solchen Verhältnissen vorhanden sind, dass jede, für sich genommen, Wirkungen von gleicher Gröfse hervorbringen müsste, in einen Zustand des vollkommensten Gleichgewichtes, in welchem jede Wirkung nach Aufsen verschwindet. Er wird der natürliche magnetische Zustand genannt.

In jedem Magnete ist dieser natürliche Zustand gestört, in der

Weise, dass die positive Kraft auf der Seite des Nordpols, die negative auf der Seite des Südpols vorwaltet. Die Coercitivkraft verhindert die beiden getrennten Kräfte, sich im Innern der magnetischen Masse wieder zu vereinigen und dadurch den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen.

In dem weichen unmagnetischen Eisen sind ebenfalls beide Kräfte vorhanden, aber überall im natürlichen Zustande. Kommt das Eisen in die Wirkungsphäre eines Magnetpols, so werden diejenigen Theile seiner Masse, welche die Träger der gleichnamigen magnetischen Kraft sind, abgestofsen, diejenigen, an welchen die ungleichnamige Kraft haftet, angezogen und dadurch beide Kräfte, ähnlich wie in dem Magnete selbst und auch nach derselben Richtung getrennt und vertheilt.

Diese Theorie fordert, wie man sieht, in jeder magnetischen Masse leicht bewegliche Theilchen als Träger der magnetischen Kräfte. Man hat dieser Bedingung durch die weitere Annahme zu genügen gesucht, dass jeder Körper, welcher fähig ist, Magnetismus anzunehmen, von einem eigenthümlichen, höchst feinen und gewichtslosen Fluidum erfüllt sey, welches in zwei Bestandtheile, die positive und negative Flüssigkeit zerlegt werden könne. Diese Flüssigkeiten, in ihrer Verbindung völlig neutral und wirkungslos in die Ferne, sind gleichwohl die eigentlichen Träger beider entgegengesetzten Kräfte, was jedoch nur dann bemerkbar wird, wenn beide aus ihrer Verbindung frei geworden, je an verschiedenen Punkten eines magnetischen Körpers vorherrschend werden. Man hat diese Vorstellung zweier magnetischer Flüssigkeiten bis auf die neueste Zeit beibehalten, ungeachtet man sich genöthigt gesehen hat, den Spielraum ihrer Bewegungen auf sehr enge Gränzen zu beschränken. Denn wenn man einen Magnetstab von beliebiger Länge in der Mitte durchschneidet, so werden die scheinbar auf beiden Seiten seiner Mittellinie vertheilten magnetischen Flüssigkeiten nicht, wie man erwarten möchte, getrennt, sondern man erhält dadurch zwei Magnete, jeden mit zwei Polen; und zwar bildet sich an der Seite des Durchschnitts gegen den Nordpol hin ein Südpol, an der andern Seite ein Nordpol. Werden beide Stücke wieder zusammengerückt, so verschwinden die neu entstandenen Pole und man erhält wieder, wie früher, einen einzigen Magnet mit zwei Polen. Kehrt man beide Stücke um, bringt die früheren Endflächen in Berührung, so verschwinden die ursprünglichen Pole und die neu entstandenen treten an ihre Stelle. Die in Folge der Zertheilung des Magnets an der Trennungsfläche zum Vorschein gekommenen magnetischen Kräfte sind also nicht erst im Augenblicke der Trennung erzeugt worden. Sie waren schon vorher da, aber gerade in dem Verhältnisse, um einander in ihren Wirkungen nach Aufsen vollständig aufheben oder binden zu können.

Ein Magnet, wo immer man denselben zerschneiden mag, zerfällt stets in zwei Magnete. Wollte man als Durchschnittsstelle einen der Pole selbst wählen, gleichwohl würde auf der einen Seite des Schnitts ein Nordpol, auf der andern ein Südpol zum Vorschein kommen. Kurz jeder Abschnitt eines Magnets, so klein er auch seyn mag, zeigt für sich wieder magnetische Polarität.

Weder die eine, noch die andere der beiden magnetischen Kräfte hat also ihren Sitz ausschliefslich oder auch nur vorzugsweise auf der Seite ihres gleichnamigen Pols. Beide müssen vielmehr gleichzeitig nicht nur auf den zwei Seiten der Mittellinie, sondern sogar in jedem noch

so kleinen ablösbaren Theile vorhanden seyn. Man wird hierdurch zu dem Schlusse berechtigt, dass nicht nur Abschnitte von messbarer Gröfse, sondern dass selbst die Atome eines Magnets magnetische Polarität besitzen, und dass diese Polarität der kleinsten Theilchen die nächste Ursache der magnetischen Erscheinungen ist. Ist nun die magnetische Polarität überhaupt eine Folge der Zerlegung des neutralen magnetischen Fluidums in seine Bestandtheile, so geht aus den vorhergehenden Erfahrungen mit Gewissheit hervor, dass die Vertheilung beider in einem Atome der magnetischen Masse vorhandenen Flüssigkeiten sich nicht weiter als höchstens auf den Umfang dieses Atoms erstrecken kann.

Nach einer andern Vorstellung ist die magnetische Polarität eine wesentliche und bleibende Eigenschaft der Atome, die jedoch im natürlichen Zustande der Körper unbemerkbar bleiben muss, weil beide Pole eines jeden Atoms eine gleiche, aber entgegengesetzte Wirksamkeit besitzen und ihr Abstand, verglichen mit jeder messbaren Entfernung, verschwindend klein ist. Die magnetische Vertheilung besteht in einer Drehung der Atome nach einer solchen Richtung, dass sie sich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderreihen, ganz so, wie man es beim Zerschneiden eines Magnets in kleinere Stücke wahrnimmt. Die Coercitivkraft erklärt sich in diesem Falle als eine unvollkommene Beweglichkeit der Theile, wodurch eine Aenderung derjenigen Gleichgewichtslage, worin sich z. B. die kleinsten Theilchen einer gehärteten Stahlstange gerade befinden, erschwert wird. Für die Ansicht, dass die Atome des Eisens, im Augenblicke des Magnetisirens sich drehen und um die magnetische Richtung Schwingungen machen, spricht die Thatsache, dass Elektromagnete, im Augenblicke des Eintritts des Stromes in die Windungen, ertönen. Auch hat man dabei eine Temperaturerhöhung der Eisenstäbe (Grove), so wie eine geringe Aenderung der Gestalt, Verlängerung, verbunden mit Verminderung des Querschnitts (Joule) beobachtet.

Mögen nun die Atome ursprünglich polarisch oder ihre Polarität erst durch die Kraft eines von Aufsen einwirkenden Magnetpols erzeugt seyn, in dem einen wie in dem andern Falle müssen ihre gleichnamigen Pole abgestofsen, ihre ungleichnamigen angezogen und dadurch die magnetischen Theilchen gezwungen werden, sich nach einer gewissen Ordnung, so wie Fig. 5 andeutet, nämlich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderzureihen, mehr oder weniger vollständig, je nach der Stärke der äufseren Einwirkung. Ein anderer Einfluss von Aufsen ist bei Beachtung der vorher erwähnten Thatsachen nicht denkbar. Auch genügt er, um daraus die wahrnehmbare magnetische Polarität zu erklären.

Angenommen, eine Anzahl sehr kleiner Stahlmagnete, alle von gleicher Gröfse und gleicher magnetischer Kraft, werden mit je gleichgerichteten Polen aneinandergereiht, so gelangt jeder derselben unter den magnetischen Einfluss aller übrigen, und durch diese wechselseitigen Einwirkungen kommen die in jedem der kleinen Magnete haftenden, entgegengesetzten Kräfte zu einem Grade der Vertheilung, der durch die Coercitivkraft allein nicht bleibend erhalten werden könnte. Das erste Glied der Reihe (Fig. 5) m_1 steht hauptsächlich unter dem Einflusse des zunächst liegenden Pols von m_2 und mit abnehmender Stärke unter dem der folgenden entfernteren Glieder m_3, m_4 u. s. w. bis zum letzten Gliede m_n hin. Die Vertheilung der Kräfte des kleinen Magnets m_1

ist diesen gemeinschaftlichen Einflüssen und der schon früher gewonnenen, durch seine Coercitivkraft gefesselten Polarität entsprechend. Auf das folgende Glied m_2 wirken dieselben Kräfte, aber da m_2 von m_1 weit weniger entfernt liegt, als m_1 vom letzten Gliede m_n der Reihe, so muss die magnetische Polarität von m_2 mehr entwickelt werden als die von m_1. In m_3 findet eine noch vollständigere Vertheilung statt, weil auf dieses Glied wieder eben so viele Kräfte wie auf die vorhergehenden einwirken, aber m_1 demselben näher liegt, als m_n dem Gliede m_2. Im Allgemeinen müssen also die vertheilten magnetischen Kräfte des zweiten Elementes der magnetischen Reihe die des ersten, die vertheilten Kräfte des dritten Elementes die des zweiten überwiegen u. s. w. bis zum mittelsten Elemente, in welchem beide Kräfte vollständiger als in allen übrigen entfaltet sind. Da nun nach Voraussetzung jedes Glied das vorhergehende und das folgende je mit seinen ungleichnamigen Polen berührt, so folgt, dass die positive Kraft des mittelsten Elementes (des dritten in der Zeichnung) die negative des vorhergehenden, und die negative Kraft des mittelsten Elementes die positive des folgenden (in der Zeichnung des vierten) in seinen Wirkungen nach Aufsen vollständig bindet, aber dadurch nur theilweise wieder gebunden wird. Aus demselben Grunde bindet die positive Kraft des zweiten Elementes die negative des ersten, die negative des vierten die positive des fünften, ohne vollständig wieder gebunden zu werden. So kommt es, dass auf der einen Hälfte der Reihe aller negativer Magnetismus in den gebundenen Zustand gelangt, d. h. hinsichtlich seiner Wirkung nach Aufsen verschwindet, der positive Magnetismus dagegen, weil er theilweise im freien Zustande sich befindet, weil seiner Wirkung nach Aufsen kein Gleichgewicht gesetzt ist, vorwaltend erscheint. Auf der andern Hälfte tritt gerade das Entgegengesetzte ein.

Fig. 5.



Im ersten Elemente kommt alle überhaupt im Zustande der Vertheilung befindliche positive magnetische Kraft als freier Magnetismus zum Vorschein; im zweiten Elemente nur der Unterschied $+(m_2 - m_1)$; im dritten Elemente nur der Unterschied $+(m_3 - m_2)$ u. s. w. Man denke sich nun eine Reihe von sehr vielen Gliedern oder magnetischen Elementen und beachte, dass die magnetische Wirksamkeit umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung abnimmt, so wird man einsehen, dass der Unterschied $(m_2 - m_1)$ im Wesentlichen das Resultat ist des vertheilenden Einflusses des ersten auf das zweite Element. Dieser Unterschied muss folglich kleiner seyn als m_1. Eben so ist der Unterschied $(m_3 - m_2)$ das Resultat des magnetischen Einflusses des ersten auf das dritte Element; er kann nicht so grofs seyn als $(m_2 - m_1)$, weil das erste Element dem zweiten näher liegt als dem dritten. Derselbe Schluss lässt sich auf die folgenden Elemente fortsetzen. Zugleich ist ersichtlich, dass die Unterschiede des ausgeschiedenen freien Magnetismus von einem Elemente zum andern anfangs rasch, dann aber langsamer abnehmen müssen, weil in Folge des umgekehrt mit dem Quadrate der Entfernung abnehmenden Einflusses des ersten Gliedes, ein kleiner Zuwachs zu der Entfernung anfangs, so lange dieselbe überhaupt noch gering ist, mehr ausmacht als später.

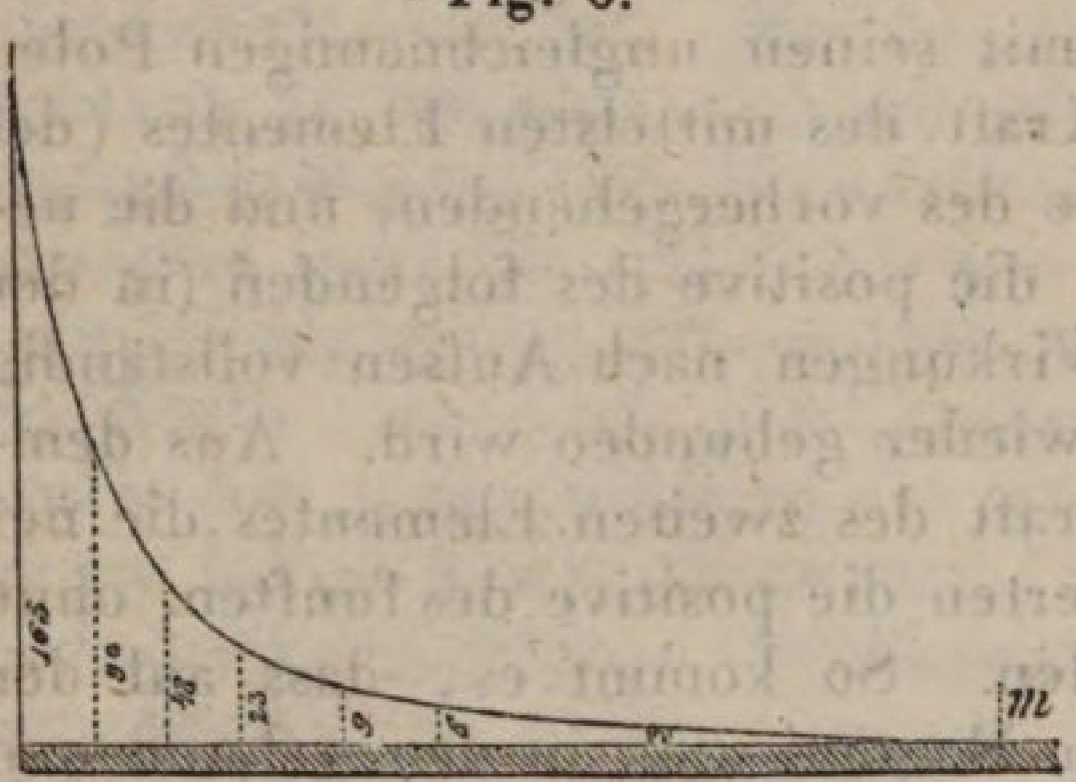
Jeder fertige Magnetstab besteht aus einer grofsen Anzahl neben-

einander liegender Reihen solcher magnetischer Elemente. An den Enden des Magnets muss daher, gleich wie an den Enden jeder einzelnen Reihe von Elementen, woraus er zusammengesetzt ist, die magnetische Thätigkeit am stärksten entfaltet seyn.

Die gleichartigen Kräfte auf einer Seite eines Magnets unterstützen sich in ihrer Wirksamkeit nach Aufsen. Der gleichnamige Pol ist derjenige Punkt, durch welchen ihre Mittlere oder Resultirende geht. Die Pole können folglich nicht an den äufsersten Enden der Magnete liegen, obschon sie den Enden beträchtlich näher liegen müssen als der Mitte.

Durch die experimentelle Untersuchung hat man gefunden, dass die Intensität des freien Magnetismus auf Stahlstäben von den äufsersten Enden an, wo sie am gröfsten ist, bis zu einem Abstande von ungefähr drei Zoll, rasch, von da an aber sehr allmälig und fast gleichförmig abnimmt. Das Gesetz dieser Abnahme wird anschaulich durch die in Fig. 6

Fig. 6.



dargestellte Intensitätscurve, bei welcher die Intensitäten nach ihren relativen Gröfsen, in verschiedenen Abständen vom einen Ende eines magnetisirten Stahldrahts von 27 Zoll Länge und 2 Linien Durchmesser auf den entsprechenden Abscissen als Ordinaten aufgetragen sind. Die Krümmung dieser Curve ist an beiden Enden des Magnetstabs gleich. Die Länge eines Magnetstabs, in so fern sie nicht weniger als 6—7 Zoll beträgt, hat keinen Einfluss auf die Intensität der an seinen Enden vertheilten Kräfte, dergestalt, dass die Stärke des freien Magnetismus vom äufsersten Ende bis zu 3 Zoll Entfernung hin fast unverändert blieb, als der magnetische Stahldraht allmälig verkürzt wurde. Ueber diese Gränze hinaus gegen die Mitte hin wird der freie Magnetismus bei allen regelmäfsig magnetisirten Stahlstäben sehr schwach.

Von der Intensität des Magnetismus an den Endflächen der Stäbe ist die Stärke ihres Tragungsvermögens und überhaupt jede Wirkung bei ganz geringem Abstande abhängig. Grofse Länge der Stäbe zeigt daher zu diesem besonderen Zwecke keinen wesentlichen Nutzen. Hinsichtlich der Wirkung auf die Ferne haben dagegen die langen Stäbe einen bedeutenden Vorzug.

Man denke sich einen Magnetstab in der Mitte, die zugleich seine neutrale Zone sein mag, als Nadel aufgehängt. Jedes magnetische Theilchen dieses Stabs wird auf seine Drehung um den Aufhängepunkt einen gewissen Einfluss haben, und zwar einen um so gröfseren, je weiter es von der Mitte entfernt liegt. Multiplicirt man den Zahlenwerth des Theilchens mit seinem Abstande von der Mitte, so ist das erhaltene Product das statische Moment dieses Theilchens. Man bezeichne die Summe der statischen Momente aller magnetischen Theilchen auf der positiven Seite des Stabs mit μl; so bedeutet $+\mu$ eine Menge von freiem Magnetismus, welche in dem Abstande $+l$ ausgeschieden, auf eine Drehung des Stabs um seine Mitte denselben Einfluss äufsern würde, wie die auf der positiven Seite wirklich vorhandenen, jedoch über zahllose Punkte zerstreuten magnetischen Kräfte. Eben so kann man sämmtliche auf der negativen

Seite vertheilten Kräfte durch eine Kraft $-\mu$, am Hebelsarme $-l$ wirksam ersetzen. Es ist aber $(-\mu)\,(-l) = \mu l$ wie vorher. Die auf beiden Seiten vertheilten Kräfte unterstützen sich also bei der Drehung.

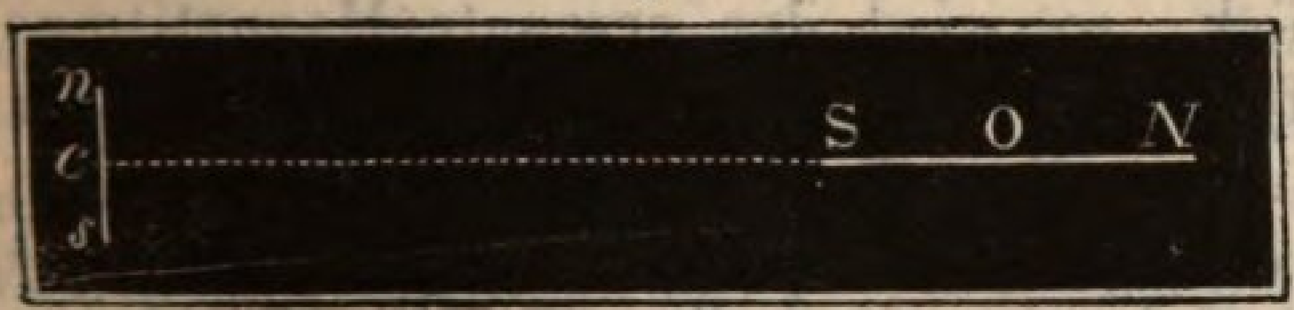
Man nennt $2l\mu = M$ das magnetische Moment eines Magnetstabs; $2l$ die Scheidungsweite seines freien Magnetismus.

Die Gröfse des horizontalen Erdmagnetismus, oder die Kraft, womit die Einheit des freien magnetischen Fluidums durch die Erde in wagerechter Richtung gezogen wird, sey T; so ist die Einwirkung der Erde auf die Gesammtmenge 2μ des in einer Nadel, im Abstande l von ihrem Drehpunkte ausgeschiedenen freien Magnetismus $2\mu T$. Der Ausdruck $2\mu l T = MT$ bezeichnet daher das Drehungsmoment der Nadel für den Fall, dass ihre magnetische Axe den magnetischen Meridian rechtwinklig durchschneidet.

Aus Schwingungsversuchen lässt sich unmittelbar nur das Drehungsmoment ableiten. Für verschiedene Magnetstäbe, die man an demselben Orte, also für gleichen Werth des Erdmagnetismus schwingen lässt, verhalten sich aber die magnetischen Momente wie die Drehungsmomente.

Wenn man einen Magnetstab auf eine sehr kleine Magnetnadel aus solcher Entfernung einwirken lässt, dass die Hälfte seiner Länge weniger beträgt, als $1/_{10}$ des Abstandes der Mittelpunkte beider Magnete, so findet man, dass die Stärke der Einwirkung des Stabs auf die Nadel, bei gleich bleibender gegenseitiger Lage sich verhält: direct wie das magnetische Moment des Stabs und umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung seines Mittelpunktes von dem Mittelpunkte der Nadel. Es sey z. B. ns (Fig. 7) der magnetische Meridian der kleinen horizontal schwebenden Nadel; c ihr Aufhängepunkt.

Fig. 7.



Es sey ferner NS die magnetische Axe des entfernten Stabs. Dieselbe liege mit in gleicher wagerechter Ebene und ihre Verlängerung treffe den Punkt c und stehe auf ns winkelrecht. $oc = R$.

Die Nadel werde unter dem Einflusse des Stabs um einen Winkel α aus ihrem Meridian abgelenkt, so strebt der Erdmagnetismus dieselbe mit der Kraft $Tm\,sin.\,\alpha$ zurückzurufen (Bd. III, S. 292), wenn m das magnetische Moment der Nadel vorstellt. Das Drehungsmoment der Nadel, bezogen auf den Stab, ist nach dem Ergebnisse der Erfahrung $\frac{2Mm}{R^3}$. Es musste sich in Folge der Ablenkung α bis zu $\frac{2Mm}{R^3}\,cos.\,\alpha$ vermindern. Für die Bedingung des Gleichgewichts hat man daher:

$$Tm\,sin.\,\alpha = \frac{2Mm}{R^3}\,cos.\,\alpha,$$

und hieraus wieder:

$$tang.\,\alpha = 2\,\frac{M}{TR^3}.$$

Zu demselben Resultate führt die Rechnung, wenn man die Annahme zu Grunde legt, dass die Wirkung eines beliebigen Theilchens der freien magnetischen Flüssigkeit des Stabs auf das magnetische Moment der Nadel, im geraden Verhältnisse steht, der magnetischen

so kleinen ablösbaren Theile vorhanden seyn. Man wird hierdurch zu dem Schlusse berechtigt, dass nicht nur Abschnitte von messbarer Gröfse, sondern dass selbst die Atome eines Magnets magnetische Polarität besitzen, und dass diese Polarität der kleinsten Theilchen die nächste Ursache der magnetischen Erscheinungen ist. Ist nun die magnetische Polarität überhaupt eine Folge der Zerlegung des neutralen magnetischen Fluidums in seine Bestandtheile, so geht aus den vorhergehenden Erfahrungen mit Gewissheit hervor, dass die Vertheilung beider in einem Atome der magnetischen Masse vorhandenen Flüssigkeiten sich nicht weiter als höchstens auf den Umfang dieses Atoms erstrecken kann.

Nach einer andern Vorstellung ist die magnetische Polarität eine wesentliche und bleibende Eigenschaft der Atome, die jedoch im natürlichen Zustande der Körper unbemerkbar bleiben muss, weil beide Pole eines jeden Atoms eine gleiche, aber entgegengesetzte Wirksamkeit besitzen und ihr Abstand, verglichen mit jeder messbaren Entfernung, verschwindend klein ist. Die magnetische Vertheilung besteht in einer Drehung der Atome nach einer solchen Richtung, dass sie sich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderreihen, ganz so, wie man es beim Zerschneiden eines Magnets in kleinere Stücke wahrnimmt. Die Coercitivkraft erklärt sich in diesem Falle als eine unvollkommene Beweglichkeit der Theile, wodurch eine Aenderung derjenigen Gleichgewichtslage, worin sich z. B. die kleinsten Theilchen einer gehärteten Stahlstange gerade befinden, erschwert wird. Für die Ansicht, dass die Atome des Eisens, im Augenblicke des Magnetisirens sich drehen und um die magnetische Richtung Schwingungen machen, spricht die Thatsache, dass Elektromagnete, im Augenblicke des Eintritts des Stromes in die Windungen, ertönen. Auch hat man dabei eine Temperaturerhöhung der Eisenstäbe (Grove), so wie eine geringe Aenderung der Gestalt, Verlängerung, verbunden mit Verminderung des Querschnitts (Joule) beobachtet.

Mögen nun die Atome ursprünglich polarisch oder ihre Polarität erst durch die Kraft eines von Aufsen einwirkenden Magnetpols erzeugt seyn, in dem einen wie in dem andern Falle müssen ihre gleichnamigen Pole abgestofsen, ihre ungleichnamigen angezogen und dadurch die magnetischen Theilchen gezwungen werden, sich nach einer gewissen Ordnung, so wie Fig. 5 andeutet, nämlich mit ihren ungleichnamigen Polen aneinanderzureihen, mehr oder weniger vollständig, je nach der Stärke der äufseren Einwirkung. Ein anderer Einfluss von Aufsen ist bei Beachtung der vorher erwähnten Thatsachen nicht denkbar. Auch genügt er, um daraus die wahrnehmbare magnetische Polarität zu erklären.

Angenommen, eine Anzahl sehr kleiner Stahlmagnete, alle von gleicher Gröfse und gleicher magnetischer Kraft, werden mit je gleichgerichteten Polen aneinandergereiht, so gelangt jeder derselben unter den magnetischen Einfluss aller übrigen, und durch diese wechselseitigen Einwirkungen kommen die in jedem der kleinen Magnete haftenden, entgegengesetzten Kräfte zu einem Grade der Vertheilung, der durch die Coercitivkraft allein nicht bleibend erhalten werden könnte. Das erste Glied der Reihe (Fig. 5) m_1 steht hauptsächlich unter dem Einflusse des zunächst liegenden Pols von m_2 und mit abnehmender Stärke unter dem der folgenden entfernteren Glieder m_3, m_4 u. s. w. bis zum letzten Gliede m_n hin. Die Vertheilung der Kräfte des kleinen Magnets m_1

ist diesen gemeinschaftlichen Einflüssen und der schon früher gewonnenen, durch seine Coercitivkraft gefesselten Polarität entsprechend. Auf das folgende Glied m_2 wirken dieselben Kräfte, aber da m_2 von m_1 weit weniger entfernt liegt, als m_1 vom letzten Gliede m_n der Reihe, so muss die magnetische Polarität von m_2 mehr entwickelt werden als die von m_1. In m_3 findet eine noch vollständigere Vertheilung statt, weil auf dieses Glied wieder eben so viele Kräfte wie auf die vorhergehenden einwirken, aber m_1 demselben näher liegt, als m_n dem Gliede m_2. Im Allgemeinen müssen also die vertheilten magnetischen Kräfte des zweiten Elementes der magnetischen Reihe die des ersten, die vertheilten Kräfte des dritten Elementes die des zweiten überwiegen u. s. w. bis zum mittelsten Elemente, in welchem beide Kräfte vollständiger als in allen übrigen entfaltet sind. Da nun nach Voraussetzung jedes Glied das vorhergehende und das folgende je mit seinen ungleichnamigen Polen berührt, so folgt, dass die positive Kraft des mittelsten Elementes (des dritten in der Zeichnung) die negative des vorhergehenden, und die negative Kraft des mittelsten Elementes die positive des folgenden (in der Zeichnung des vierten) in seinen Wirkungen nach Aufsen vollständig bindet, aber dadurch nur theilweise wieder gebunden wird. Aus demselben Grunde bindet die positive Kraft des zweiten Elementes die negative des ersten, die negative des vierten die positive des fünften, ohne vollständig wieder gebunden zu werden. So kommt es, dass auf der einen Hälfte der Reihe aller negativer Magnetismus in den gebundenen Zustand gelangt, d. h. hinsichtlich seiner Wirkung nach Aufsen verschwindet, der positive Magnetismus dagegen, weil er theilweise im freien Zustande sich befindet, weil seiner Wirkung nach Aufsen kein Gleichgewicht gesetzt ist, vorwaltend erscheint. Auf der andern Hälfte tritt gerade das Entgegengesetzte ein.

Fig. 5.



Im ersten Elemente kommt alle überhaupt im Zustande der Vertheilung befindliche positive magnetische Kraft als freier Magnetismus zum Vorschein; im zweiten Elemente nur der Unterschied $+ (m_2 - m_1)$; im dritten Elemente nur der Unterschied $+ (m_3 - m_2)$ u. s. w. Man denke sich nun eine Reihe von sehr vielen Gliedern oder magnetischen Elementen und beachte, dass die magnetische Wirksamkeit umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung abnimmt, so wird man einsehen, dass der Unterschied $(m_2 - m_1)$ im Wesentlichen das Resultat ist des vertheilenden Einflusses des ersten auf das zweite Element. Dieser Unterschied muss folglich kleiner seyn als m_1. Eben so ist der Unterschied $(m_3 - m_2)$ das Resultat des magnetischen Einflusses des ersten auf das dritte Element; er kann nicht so grofs seyn als $(m_2 - m_1)$, weil das erste Element dem zweiten näher liegt als dem dritten. Derselbe Schluss lässt sich auf die folgenden Elemente fortsetzen. Zugleich ist ersichtlich, dass die Unterschiede des ausgeschiedenen freien Magnetismus von einem Elemente zum andern anfangs rasch, dann aber langsamer abnehmen müssen, weil in Folge des umgekehrt mit dem Quadrate der Entfernung abnehmenden Einflusses des ersten Gliedes, ein kleiner Zuwachs zu der Entfernung anfangs, so lange dieselbe überhaupt noch gering ist, mehr ausmacht als später.

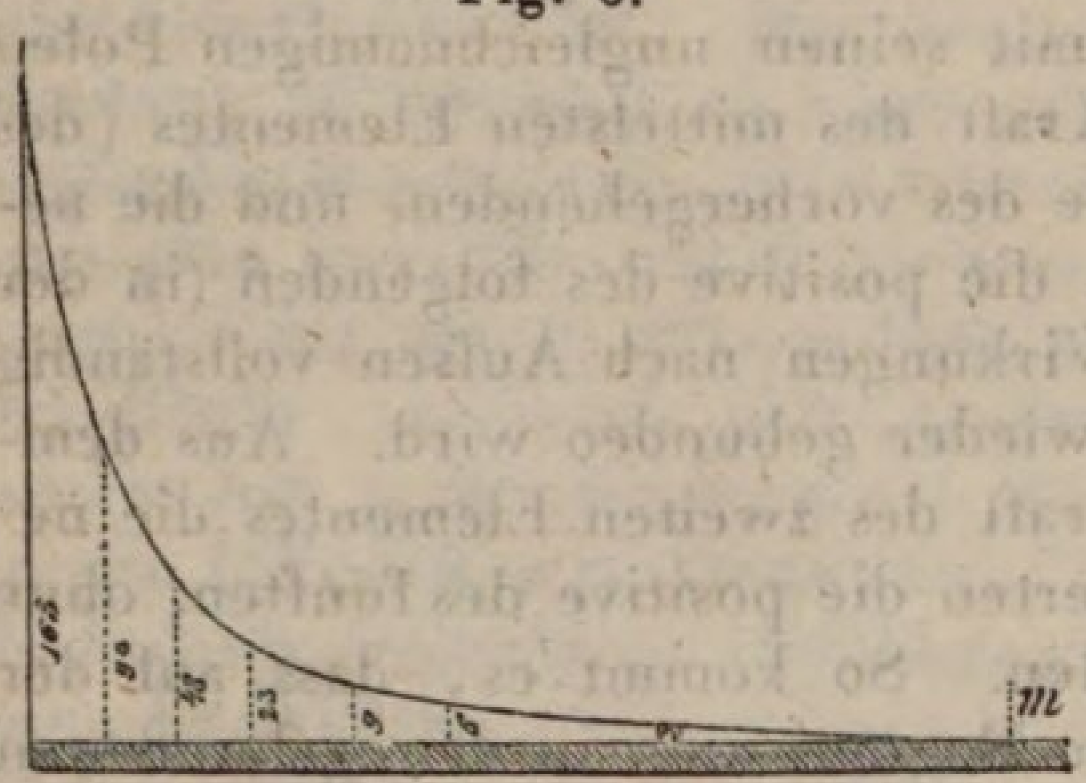
Jeder fertige Magnetstab besteht aus einer grofsen Anzahl neben-

einander liegender Reihen solcher magnetischer Elemente. An den Enden des Magnets muss daher, gleich wie an den Enden jeder einzelnen Reihe von Elementen, woraus er zusammengesetzt ist, die magnetische Thätigkeit am stärksten entfaltet seyn.

Die gleichartigen Kräfte auf einer Seite eines Magnets unterstützen sich in ihrer Wirksamkeit nach Aufsen. Der gleichnamige Pol ist derjenige Punkt, durch welchen ihre Mittlere oder Resultirende geht. Die Pole können folglich nicht an den äufsersten Enden der Magnete liegen, obschon sie den Enden beträchtlich näher liegen müssen als der Mitte.

Durch die experimentelle Untersuchung hat man gefunden, dass die Intensität des freien Magnetismus auf Stahlstäben von den äufsersten Enden an, wo sie am gröfsten ist, bis zu einem Abstande von ungefähr drei Zoll, rasch, von da an aber sehr allmälig und fast gleichförmig abnimmt. Das Gesetz dieser Abnahme wird anschaulich durch die in Fig. 6 dargestellte Intensitätscurve, bei welcher die Intensitäten nach ihren relativen Gröfsen, in verschiedenen Abständen vom einen Ende eines magnetisirten Stahldrahts von 27 Zoll Länge und 2 Linien Durchmesser auf den entsprechenden Abscissen als Ordinaten aufgetragen sind. Die Krümmung dieser Curve ist an beiden Enden des Magnetstabs gleich. Die Länge eines Magnetstabs, in so fern sie nicht weniger als 6—7 Zoll beträgt, hat keinen Einfluss auf die Intensität der an seinen Enden vertheilten Kräfte, dergestalt, dass die Stärke des freien Magnetismus vom äufsersten Ende bis zu 3 Zoll Entfernung hin fast unverändert blieb, als der magnetische Stahldraht allmälig verkürzt wurde. Ueber diese Gränze hinaus gegen die Mitte hin wird der freie Magnetismus bei allen regelmäfsig magnetisirten Stahlstäben sehr schwach.

Fig. 6.



Von der Intensität des Magnetismus an den Endflächen der Stäbe ist die Stärke ihres Tragungsvermögens und überhaupt jede Wirkung bei ganz geringem Abstande abhängig. Grofse Länge der Stäbe zeigt daher zu diesem besonderen Zwecke keinen wesentlichen Nutzen. Hinsichtlich der Wirkung auf die Ferne haben dagegen die langen Stäbe einen bedeutenden Vorzug.

Man denke sich einen Magnetstab in der Mitte, die zugleich seine neutrale Zone sein mag, als Nadel aufgehängt. Jedes magnetische Theilchen dieses Stabs wird auf seine Drehung um den Aufhängepunkt einen gewissen Einfluss haben, und zwar einen um so gröfseren, je weiter es von der Mitte entfernt liegt. Multiplicirt man den Zahlenwerth des Theilchens mit seinem Abstande von der Mitte, so ist das erhaltene Product das statische Moment dieses Theilchens. Man bezeichne die Summe der statischen Momente aller magnetischen Theilchen auf der positiven Seite des Stabs mit μl; so bedeutet $+\mu$ eine Menge von freiem Magnetismus, welche in dem Abstande $+l$ ausgeschieden, auf eine Drehung des Stabs um seine Mitte denselben Einfluss äufsern würde, wie die auf der positiven Seite wirklich vorhandenen, jedoch über zahllose Punkte zerstreuten magnetischen Kräfte. Eben so kann man sämmtliche auf der negativen

Seite vertheilten Kräfte durch eine Kraft — μ, am Hebelsarme — l wirksam ersetzen. Es ist aber (— μ) (— l) $= \mu l$ wie vorher. Die auf beiden Seiten vertheilten Kräfte unterstützen sich also bei der Drehung.

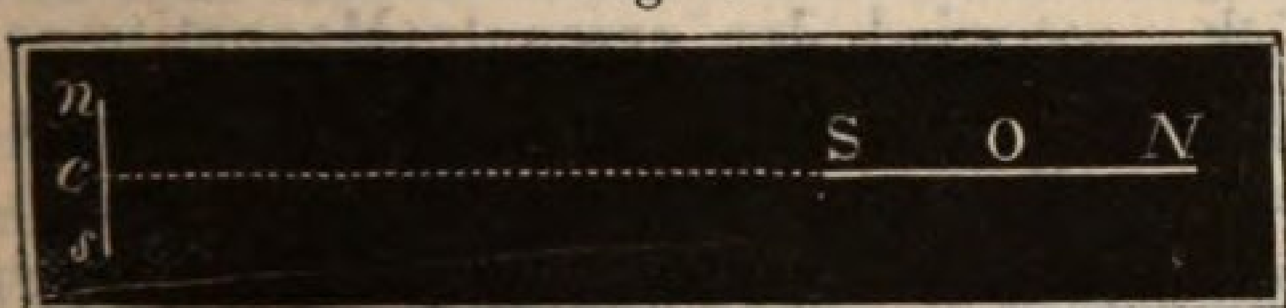
Man nennt $2 l \mu = M$ das magnetische Moment eines Magnetstabs; $2l$ die Scheidungsweite seines freien Magnetismus.

Die Gröfse des horizontalen Erdmagnetismus, oder die Kraft, womit die Einheit des freien magnetischen Fluidums durch die Erde in wagerechter Richtung gezogen wird, sey T; so ist die Einwirkung der Erde auf die Gesammtmenge 2μ des in einer Nadel, im Abstande l von ihrem Drehpunkte ausgeschiedenen freien Magnetismus $2\mu T$. Der Ausdruck $2\mu l T = MT$ bezeichnet daher das Drehungsmoment der Nadel für den Fall, dass ihre magnetische Axe den magnetischen Meridian rechtwinklig durchschneidet.

Aus Schwingungsversuchen lässt sich unmittelbar nur das Drehungsmoment ableiten. Für verschiedene Magnetstäbe, die man an demselben Orte, also für gleichen Werth des Erdmagnetismus schwingen lässt, verhalten sich aber die magnetischen Momente wie die Drehungsmomente.

Wenn man einen Magnetstab auf eine sehr kleine Magnetnadel aus solcher Entfernung einwirken lässt, dass die Hälfte seiner Länge weniger beträgt, als $1/_{10}$ des Abstandes der Mittelpunkte beider Magnete, so findet man, dass die Stärke der Einwirkung des Stabs auf die Nadel, bei gleich bleibender gegenseitiger Lage sich verhält: direct wie das magnetische Moment des Stabs und umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung seines Mittelpunktes von dem Mittelpunkte der Nadel. Es sey z. B. ns (Fig. 7) der magnetische Meridian der kleinen horizontal schwebenden Nadel; c ihr Aufhängepunkt.

Fig. 7.



Es sey ferner NS die magnetische Axe des entfernten Stabs. Dieselbe liege mit in gleicher wagerechter Ebene und ihre Verlängerung treffe den Punkt c und stehe auf ns winkelrecht. $oc = R$.

Die Nadel werde unter dem Einflusse des Stabs um einen Winkel α aus ihrem Meridian abgelenkt, so strebt der Erdmagnetismus dieselbe mit der Kraft $Tm \sin.\alpha$ zurückzurufen (Bd. III, S. 292), wenn m das magnetische Moment der Nadel vorstellt. Das Drehungsmoment der Nadel, bezogen auf den Stab, ist nach dem Ergebnisse der Erfahrung $\frac{2Mm}{R^3}$. Es musste sich in Folge der Ablenkung α bis zu $\frac{2Mm}{R^3} \cos.\alpha$ vermindern. Für die Bedingung des Gleichgewichts hat man daher:

$$Tm \sin.\alpha = \frac{2Mm}{R^3} \cos.\alpha,$$

und hieraus wieder:

$$\tang.\alpha = 2\frac{M}{TR^3}.$$

Zu demselben Resultate führt die Rechnung, wenn man die Annahme zu Grunde legt, dass die Wirkung eines beliebigen Theilchens der freien magnetischen Flüssigkeit des Stabs auf das magnetische Moment der Nadel, im geraden Verhältnisse steht, der magnetischen

Kraft dieses Theilchens und im umgekehrten zum Quadrate seines Abstandes von Mittelpunkte der Nadel.

Die Momente verschiedener Magnetstäbe oder auch desselben Magnetstabs bei ungleich starker Magnetisirung lassen sich nach der vorher beschriebenen Weise durch Ablenkungsversuche bestimmen, indem man in jedem Falle die Tangente des beobachteten Ablenkungsbogens mit der dritten Potenz des Abstandes des Stabs von der Nadel multiplicirt. Die so gefundenen Werthe drücken für die verschiedenen Magnete das Verhältniss ihrer Wirksamkeit in die Ferne aus.

Um Stahlstangen regelmäfsig und zugleich möglichst stark magnetisiren zu können, bedarf es je nach den Dimensionen der Stäbe verschiedene Wege und Hülfsmittel. Es handelt sich darum, nicht nur eine möglichst vollständige, sondern auch eine gleichmäfsige Vertheilung der magnetischen Flüssigkeiten an allen Punkten der Stahlmasse zu bewerkstelligen.

Durch blofse Annäherung eines Magnets kann dieser Zweck gewöhnlich nicht vollständig erreicht werden, weil die vertheilende Kraft auf die entlegeneren Punkte der Stahlmasse offenbar nicht mit derselben Stärke als auf die näher liegenden einwirken kann. Dieses Verfahren ist daher nur für ganz kleine Magnetnadeln anwendbar.

Der Erfolg ist besser, wenn ein Pol des fertigen Magnets auf dem einen Ende des noch nicht magnetischen Stahls aufgesetzt und wiederholt der Oberfläche entlang, aber immer im gleichen Sinne nach dem andern Ende bewegt wird. An dem Ende, womit der Magnetpol zuletzt in Berührung war, entsteht dann ein ungleichnamiger Pol, an dem entgegengesetzten der gleichnamige. Fährt man mit dem erzeugenden Pole über die Stahlstange zurück, so wird der erzeugte Magnetismus ganz oder theilweise wieder aufgehoben und durch Wiederholung sogar die Polarität umgekehrt. Man nennt dieses Verfahren den einfachen Strich. Es ist nur brauchbar für dünne Stahlstreifen von weniger als $1/2$ Linie Dicke (z. B. für Uhrfedern). Sind diese Stahlstreifen lang, so bilden sich leicht Folgepunkte, die nur bei einem stetigen, gleichförmigen Strich und einem überall gleich harten Stahl vermieden werden können.

Wirksamer ist der Doppelstrich, welcher darin besteht, dass die ungleichartigen Pole zweier gleich starken Magnete in der Mitte der Stahlstange aufgesetzt und gleichmäfsig, am besten in etwas geneigter Lage nach den Enden bewegt werden. Die Wirkung des Streichens wird sehr verbessert, wenn man an beiden Enden des zu magnetisirenden Stahls grofse Stücke weichen Eisens anlegt. Noch besser ist es, beide Pole des werdenden Magnets zu verankern, d. h. dieselben durch eine zusammenhängende Eisenmasse zu verbinden. Am bequemsten ist dieses Verfahren bei hufeisenförmigen Stahlstreifen in Ausführung zu bringen. Man setzt die Pole eines fertigen Hufeisenmagnets auf der Biegung des Stahlstreifens auf und streicht von hier bis über die Enden desselben hinaus. Der Streichmagnet wird dann abgehoben, nach der Biegung zurückgebracht und dieselbe Operation so oft wiederholt, als dadurch etwas gewonnen werden kann. Beide Enden des Stahlstreifs müssen dabei stets mit einem Anker verbunden bleiben. Das Streichen muss nicht im umgekehrten Sinne, nämlich von den Enden nach der Biegung hin, welche die Mitte des neu zu bildenden Magnets vorstellt, bewerk-

stelligt werden, weil sonst an der Biegung ebenfalls Pole entstehen würden. Hat man schon fertige, kräftige Magnete, so ist es vortheilhaft, Pole derselben an den Enden der Stahlstange so anzulegen, dass sie mit den daselbst hervorzubringenden Polen ungleichnamig sind.

Sind die angelegten Magnetpole sehr stark, so kann der Doppelstrich dahin abgeändert werden, dass man einen Hufeisenmagnet in der Mitte des Stahlstabs aufsetzt, gleichmäfsig nach dem einen und andern Ende hin und her bewegt und endlich wieder aus der Mitte lothrecht abhebt. Während dieses Verfahrens werden die magnetischen Kräfte eines jeden zwischen die Pole des Streichmagnets gelangenden Stahltheilchens vollständiger aufgeregt, als dieses gleichzeitig bei allen aufserhalb liegenden Theilchen geschehen kann, und dieser Unterschied ist um so bedeutender, je näher die Pole des Streichmagnets zusammenstehen. Die magnetischen Kräfte des Stahls werden also in jedem Augenblicke der Hin- und Herbewegung des Hufeisenmagnets vorzugsweise nur nach einer Richtung vertheilt. Da sie nun in dieser Richtung durch die Einwirkung der anliegenden Pole sogleich gebunden werden, so kann eine neue Aufregung anderer, noch nicht vertheilter Kräfte eintreten, so lange bis die ganze bindende Kraft der starken Magnetpole gesättigt ist. Dieses Verfahren ist sehr wirksam, insbesondere bei dicken Stäben. Wenn aber die Kraft des Streichmagnets derjenigen der anliegenden Magnete nahe kommt oder dieselbe vielleicht übertrifft, so sind Folgepunkte schwer zu vermeiden.

Ein verwandtes Verfahren ist der Cirkelstrich. Zwei gleichlange Stahlstäbe werden in geringem Abstande neben einander gelegt und ihre Enden durch kleine Stücke Schmiede-Eisen verbunden, so dass ein rechtwinkliges Viereck entsteht. Man setzt dann die beiden Pole eines Hufeisens auf einem der Ankerstücke auf, führt sie mehrmals herum und nimmt sie an einem Ankerstücke wieder ab. Dasselbe Verfahren kann auch auf hufeisenförmige Stäbe mit vorgelegtem Anker angewendet werden.

Schlechter oder auch nur unvollkommen gehärteter Stahl erhält bei gut ausgeführtem Doppelstrich mehr Magnetismus, als er dann später, nach Abnahme des Ankers, vermöge seiner Coercitivkraft zurückzuhalten vermag. Man sagt: er ist übersättigt. Dagegen setzt glasharter Stahl, in gröfseren Stücken verwendet, der magnetischen Einwirkung einen sehr grofsen Widerstand entgegen. Weil es nun schwer hält, den härtesten Stahl bis zur Gränze seiner Coercitivkraft zu magnetisiren, so wählt man zu gröfseren Magneten, namentlich den Hufeisen-Magneten, häufig einen weniger stark gehärteten oder durch Anlassen theilweise wieder enthärteten Stahl. Solche Magnete können freilich ein grofses Tragungsvermögen erhalten, aber es verschwindet, sobald der Anker einmal abgerissen worden.

Durch Erwärmen vermindert sich die Stärke der Magnete. Wird ein Stahlmagnet, wagerecht und rechtwinklig gegen den magnetischen Meridian gelegt und in dieser Lage bis zum Weifsglühen erhitzt, so verliert sich sein Magnetismus bis auf die letzte Spur.

Elektromagnet. Die natürlichen magnetischen Kräfte des Eisens können auch unter dem Einflusse des elektrischen Stromes geschieden werden. In der That, befindet sich ein Stück Eisen in der Nähe eines elektrischen Stromes, so werden die darin vorhandenen magnetischen Flüssigkei-

ten senkrecht gegen die Richtung des Stromes und zwar beide in entgegengesetztem Sinne getrieben, ganz in Uebereinstimmung mit dem, was man bei der Magnetnadel unter dem Einflusse des Stromes beobachtet (s. Bd. III, S. 266), dergestalt, dass, wenn der Beobachter sich mit dem positiven Strome fortschreitend denkt und dabei stets das Eisenstück im Auge hält, die Zerlegung der neutralen magnetischen Flüssigkeit in der Weise vor sich geht, dass die N. magnetische Flüssigkeit links, die S. magnetische rechts getrieben wird. Die Pole der magnetischen Atome des Eisenstücks werden folglich, so weit der Einfluss des Stromes reicht, in gleicher Ordnung gerichtet.

Um eine Eisenstange möglichst gleichmäfsig an allen Punkten zu magnetisiren, umgiebt man sie, am besten der ganzen Länge nach, mit einem Drahtgewinde, das aus einer Lage oder auch aus mehreren Lagen über einander bestehen kann, und lässt durch dasselbe einen elektrischen Strom gehen (s. Bd. III, S. 292). Sie wird augenblicklich magnetisch polarisch und verharrt in diesem Zustande, so lange sie von dem Strome umflossen wird. Ihre, beziehungsweise zur Richtung des letzteren, linke Seite erhält einen Nordpol, ihre rechte Seite einen Südpol. Durch Umkehrung des Stromes wird diese Polarität ebenfalls umgekehrt. Oeffnet man die elektrische Kette, so verschwindet in reinem, weichem Eisen der so erzeugte Magnetismus vollständig wieder. In unreinem Eisen und Stahl bleibt, je nach der gebrauchten Stromstärke und je nachdem die Coercitivkraft mehr oder weniger grofs ist und mehr oder weniger überwunden wurde, stets ein gröfserer oder geringerer Theil der entwickelten Polarität zurück.

Magnete, deren magnetische Kraft mit dem elektrischen Strome kommt und wieder vergeht, heifsen *Elektromagnete*. Sind dieselben aus von Coercitivkraft völlig freiem Eisen verfertigt, so steht (innerhalb der Gränzen zuverlässiger Erfahrungen) *die Gröfse ihres magnetischen Momentes oder ihrer Wirksamkeit in die Ferne in geradem Verhältnisse zur Stromstärke.*

Bei unveränderter Stromstärke vermehrt sich das magnetische Moment mit der Anzahl der Drahtwindungen. Genau proportional dieser Anzahl ist es aber nur dann, wenn die Enden der Eisenstange aus dem Gewinde hervorragen und wenn insbesondere die äufsersten Windungen der höchsten Lagen so weit zurücktreten, dass eine von einer Endkante nach dem Umfange der äufsersten Windung gezogene gerade Linie mit der Längenrichtung der Stange einen Winkel von nur wenigen Graden bildet.

In demselben Gewinde und bei gleicher Stromstärke erhalten cylindrische Eisenkerne ein um so gröfseres magnetisches Moment, je gröfser ihr Durchmesser und je beträchtlicher ihre Länge ist. Diese Zunahme ist jedoch weder der Dicke noch der Länge proportional. Sie findet in etwas geringerem Verhältnisse statt als die Dicke und in etwas gröfserem als die Länge.

Um mit Hülfe des Elektromagneten ein grofses Tragungsvermögen und überhaupt starke Wirkungen in ganz geringem Abstande zu erzielen, werden Eisenkerne von beträchtlicher Dicke (2 bis 5 Zoll) angewendet. Man umwickelt dieselben mit dickem Kupferdraht (1,5 bis 3 Linien), damit das Gewinde elektrischen Strömen von grofser Stärke eine freie Circulation gestattet. 50 bis 60 Windungen eines solchen

dicken Drahtes reichen hin, einen Elektromagnet von 1000 und mehr Pfunden Tragkraft hervorzubringen, wenn man 5 bis 6 Bunsen'sche Paare von gewöhnlicher Dimension, zu einem einzigen Paare von sechsfacher Oberfläche geordnet, als Elektromotor anwendet. Die den Enden des Eisencylinders zunächst liegenden Windungen tragen in diesem Falle das meiste zur magnetischen Wirksamkeit bei; man thut daher wohl, die Windungen, in einigen wenigen Lagen über einander, den Enden möglichst nahe zu rücken, und jedenfalls nicht über die ganze Länge des Stabes auszubreiten. Durch eine Verlängerung des letzteren über die zur Anbringung der Windungen nothwendigen Gränzen hinaus bringt keinen Nutzen.

Die Masse des Ankers muss verhältnissmäfsig mit der Dicke des Elektromagnets ebenfalls zunehmen.

Der elektrische Strom bietet auch ein sehr wirksames Hülfsmittel, um bleibenden Magnetismus in Stahlstangen hervorzurufen. Es genügt, einen Stahlstab durch eine elektrische Drahtrolle zu schieben, um den natürlichen Gleichgewichtszustand ihrer magnetischen Kräfte augenblicklich und bleibend zu stören. Um gut gehärteten Stahl so vollständig zu magnetisiren, als es seine Coercitivkraft gestattet, ist es nicht sowohl erforderlich, eine recht grofse Anzahl Drahtwindungen und einen Elektromotor von entsprechendem Umfange zur Verfügung zu haben, als vielmehr eine bedeutende zersetzende Kraft gegen jeden Punkt der Stahlstange zu richten Es bedarf hierzu nur einer mäfsigen Anzahl Umwindungen eines 4 — 5 Mm. dicken Kupferdrahts, die zu einem ganz schmalen, aber hohen Ringe geordnet werden. Anstatt des Drahts kann man auch mit Vortheil einen Kupferstreifen gebrauchen, der 1 Mm. dick, 20 Mm. breit und lang genug ist, um 20—30 Windungen über einander daraus bilden zu können. Eine Windung ist von der andern durch geleimtes Papier getrennt. Die der Stahloberfläche am nächsten stehenden Windungen tragen verhältnissmäfsig das meiste zur Ueberwindung der Coercitivkraft bei; es ist daher nicht ohne Bedeutung für die Wirksamkeit der Ring- oder Bandspirale, die Höhlung nicht gröfser zu wählen als nöthig ist, um die zu magnetisirenden Stäbe bequem durchziehen zu können.

Dieses Magnetisirungs-Verfahren hat vor den oben beschriebenen den grofsen Vorzug, dass es die Entstehung von Zwischenpolen nicht zulässt, und dass es die Möglichkeit gewährt, aufserordentlich grofse, magnetisch vertheilende Kräfte gleichzeitig gegen alle Punkte einer schmalen Zone rings um den Stahlstab herum zu richten. Es ist gut, die Enden des letzteren während der Operation verankert zu halten.

Diamagnetismus. Die Pole der starken Magnete, die man unter dem Einflusse elektrischer Ströme gewinnt, äufsern auf alle Körper, welche in ihre Nähe gebracht werden, eine magnetische Einwirkung. Diese Einwirkung zeigt sich aber bei verschiedenen Körpern nicht nur in der Stärke, sondern auch der Art nach verschieden. Faraday, der Entdecker dieser merkwürdigen Thatsache, hat in Beziehung darauf die Körper in zwei Classen getheilt, welche er durch die Bezeichnungen: magnetische und diamagnetische Stoffe unterscheidet.

Alle materiellen Theile eines magnetischen Körpers werden von dem Pole des Elektromagnets, welchem sie zunächst stehen, angezogen. Alle materiellen Theile eines diamagnetischen Körpers werden von dem

Pole, welchem man sie nähert, abgestofsen. Dessenungeachtet scheint es, dass die diamagnetischen Körper gleich den magnetischen unter dem Einflusse der Pole des Elektromagnets selbst Polarität annehmen. Während jedoch der magnetische Körper an dem, einem Magnetpol zunächst stehenden Ende einen ungleichnamigen Pol erhält, wird in dem diamagnetischen unter denselben Umständen ein gleichnamiger Pol hervorgerufen.

Magnetische Körper an ungedrehter Seide so aufgehängt, dass ihre Längenrichtung in der wagerechten Ebene leicht beweglich ist, und zwischen die Pole des Elektromagnets gehängt, richten sich daher gleichlaufend mit der Verbindungslinie beider Pole, d. h. mit ihrer magnetischen Axe. Diamagnetische Körper müssen sich aber aus dieser Lage entfernen, und können nur in einer Lage winkelrecht gegen die Axe, d. i. gleichlaufend mit dem Aequator des Elektromagnets zur Ruhe kommen.

Zu der ersten Classe, deren Hauptrepräsentant das Eisen ist, gehören aufserdem: Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cerium, Titan, Palladium, Platin, Osmium, Aluminium, Sauerstoff, so wie die Mehrzahl der Verbindungen dieser Stoffe, die meisten sogar im aufgelösten Zustande. Schwach magnetisch zeigten sich noch, nach Faraday: Papier, Siegellack, Tusche, Porcellan, Asbest, Flussspath, Mennige, Zinnober, Bleisuperoxyd, Zinkvitriol, Turmalin, Graphit, Schellack, Holzkohle.

Zu der zweiten Classe gehören: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Kadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsenik, Uran, Rhodium, Iridium, Wolfram, Phosphor, Jod, Schwefel, Wasserstoff und viele Verbindungen dieser Stoffe; ferner: eisenfreies Glas, Alaun, Salmiak, Soda, Kalkspath, Weinsäure, Citronensäure, Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Harz, Wachs, Olivenöl, Terpentinöl, Kautschuck, Zucker, Stärke, Gummi, Holz, Elfenbein.

Diamagnetische mit magnetischen Körpern verbunden, stören wechselseitig ihr eigenthümliches Verhalten, so dass, je nach den Mischungsverhältnissen, bald die diamagnetische, bald die magnetische Eigenschaft vorherrscht. In der Mehrzahl derartiger Verbindungen, zumal bei dem geringsten Eisenzusatze, hat jedoch die Magnetkraft das Uebergewicht. So ist das grüne Bouteillen-Glas und auch das meiste Crown-Glas wegen seines Eisengehaltes magnetisch. Eben so das Wasser durch Zusatz weniger Tropfen einer Eisen- oder Manganlösung.

Um Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer magnetischen Beschaffenheit zu prüfen, bringt man dieselben in Glasröhren mit sehr dünnen Wänden, die dann an beiden Enden zugeschmolzen und zwischen den Polen des Elektromagnets in wagerechter Lage aufgehängt werden.

Schwach magnetische Körper, wenn sie in einem Medium von stärkerer magnetischer Beschaffenheit schwingen, z. B. verdünnte Lösung von Eisenvitriol in concentrirter, verhalten sich wie diamagnetische, d. h. sie richten sich äquatorial (winkelrecht gegen die magnetische Axe), weil das Uebergewicht der magnetischen Wirksamkeit gegen ihre Umgebung gerichtet ist und sie dadurch aus der axialen Stellung verdrängt werden. Da nun auch die gasförmigen Körper ein gewisses magnetisches Verhalten zeigen, so lässt sich die absolute Richtung eines Körpers zwischen den Polen eines Magnets nur im leeren Raume erkennen.

Um das magnetische Verhalten gasförmiger Körper zu beobachten,

versieht man die Pole des Elektromagnets mit konisch zugespitzten, nach vorn etwas abgerundeten Ansätzen und lässt zwischen den einander möglichst nahe gebrachten Spitzen gefärbte Gase oder Dämpfe aufsteigen, oder man bringt ein brennendes Gas zwischen die Spitzen, z. B. die Flamme einer Kerze, oder von Terpentinöl oder Wasserstoff u. s. w. Bei richtig angeordnetem Versuche und hinlänglicher Kraft der Pole wird man finden, dass, im Augenblicke des Eintritts des Stroms in die Windungen, das Gas von den Polen abgestofsen wird und sich winkelrecht gegen die Magnetaxe ausbreitet. Die Gase verhalten sich also in der Luft diamagnetisch. Nur Sauerstoff, so weit bekannt, macht hiervon eine Ausnahme.

Um farblose Gase zwischen den Magnetpolen sichtbar zu machen, mengt man ihnen in geringer Menge sichtbare Dämpfe bei. Faraday liefs die Gase aus einem gebogenen Rohr in der Mitte zwischen den Polen ausströmen, aufwärts wenn sie leichter, abwärts wenn sie schwerer als die Luft waren. In dem Ausflussrohr befand sich etwas Fliefspapier mit Salzsäure befeuchtet. Gegenüber waren offene Auffangröhren angebracht, die kleine Stückchen Fliefspapier mit Ammoniak getränkt enthielten. Je nachdem nun der Gasstrom in die eine oder andere eindrang, gab sich dies aus dem gebildeten Rauche zu erkennen. So wurde die Richtung gefunden, welche das ausströmende Gas unter dem Einflusse der Magnetpole annehmen musste. In der Luft zeigt sich nur Sauerstoff magnetisch; wurde aber die den Gasstrom umgebende Luft durch Kohlensäure ersetzt, so verhielt sich gegen diese letztere Luft Sauerstoff und Stickstoffoxyd magnetisch, dagegen Stickstoff, Wasserstoff, Steinkohlengas, ölbildendes Gas, Salzsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul diamagnetisch. Im Steinkohlengas verhielt sich auch Stickstoff, im Wasserstoffgas aber nur Sauerstoff und Luft magnetisch, die übrigen Gase diamagnetisch.

Durch Erhitzen wird die diamagnetische Beschaffenheit gasförmiger Stoffe erhöht.

Magnetishe Krystallkraft. Eine besondere Eigenthümlichkeit hinsichtlich ihres Verhaltens zwischen den Polen des Elektromagnets hat man bei den Körpern in Krystallform gefunden zu haben geglaubt. Es schien nämlich, dass die Richtkraft der Krystalle (Krystallkraft) in einer engen Beziehung stehe zu der Lage ihrer optischen Axe, in der Art, dass, abgesehen von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit eines krystallisirten Körpers im Allgemeinen, bei optisch positiven Krystallen das Bestreben vorherrscht, ihre optische Axe parallel mit der Verbindungslinie der Pole zu stellen, während optisch negative Krystalle ihre Axe winkelrecht gegen diese Linie zu stellen suchen (Plücker). Diese Annahme ist jedoch durch die neuesten Untersuchungen nicht bestätigt worden (Knoblauch und Tyndall). Vielmehr geht aus zahlreichen Beobachtungen hervor, dass das eigenthümliche Verhalten der Krystalle zwischen den Magnetpolen nur von ihrem inneren Cohäsionszustande abhängig ist. Es scheint, dass krystallisirte wie unkrystallisirte Körper, wenn sie nach verschiedenen Richtungen ungleich verdichtet sind, immer im Sinne der stärksten Zusammendrückung eine vorherrschende Richtkraft besitzen, dergestalt, dass diese Richtung, auch wenn sie nicht mit derjenigen der gröfsten

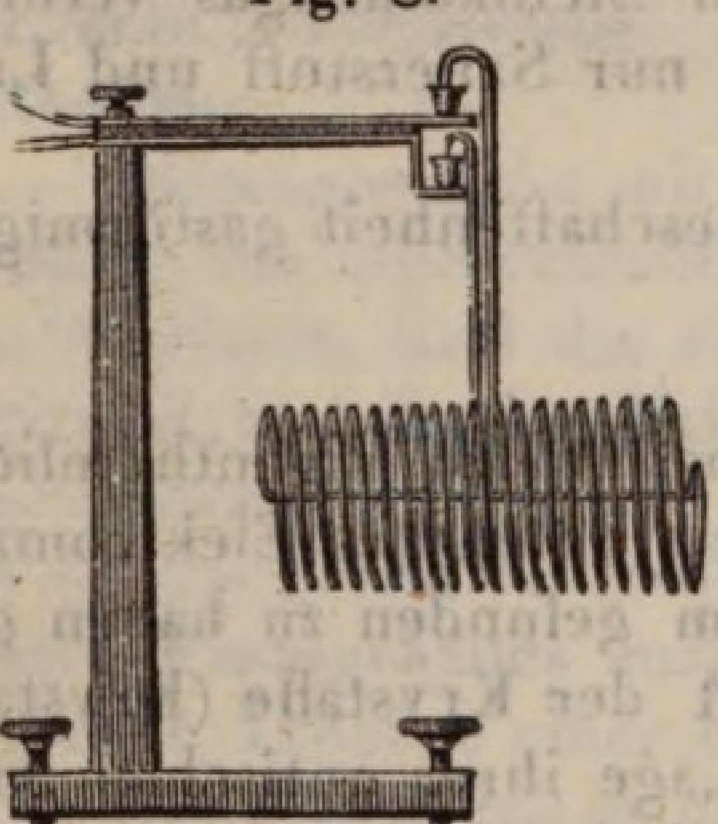
Länge zusammenfällt, gleichwohl bei magnetischen Körpern vorzugsweise axial, bei diamagnetischen vorzugsweise äquatorial gestellt wird.

B.

Spiralmagnet. Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass der elektrische Strom eine mit seiner Intensität verhältnissmäfsig wachsende Fähigkeit besitzt, die natürlichen magnetischen Kräfte des Eisens zu vertheilen und in der magnetischen Richtung geordnet zu erhalten, und dass dadurch in dem weichen Eisen ein Magnetismus von aufserordentlicher Stärke hervorgerufen werden kann. Die von dem elektrischen Strome durchflossene Drahtspirale (Solenoid) spielt aber auch dann noch, wenn ihre Höhlung nicht mit Eisen ausgefüllt ist, die Rolle eines, obschon weit schwächeren Magnets, dessen Polarität mit derjenigen des durch dasselbe Drahtgewinde gebildeten Elektromagnets gleiche Richtung hat.

Das magnetische Moment des Spiralmagnets verhält sich wie die Stromstärke multiplicirt mit der Summe der Flächeninhalte sämmtlicher Windungen. Seine Wirkung auf die Ferne folgt denselben Gesetzen wie ein gewöhnlicher Magnet. Er unterscheidet sich jedoch von dem letzteren wesentlich dadurch, dass er keine eigentlichen Pole, sondern nur einen einzigen Punkt der stärksten Wirksamkeit, und zwar in der Mitte hat. Senkt man daher einen leichten, beweglichen Eisenstab, am besten einen hohlen Cylinder von Eisen nur einige Linien tief in die Höhlung der Spirale, so bewegt sich derselbe dann freiwillig weiter und nimmt nach einigen Oscillationen eine solche Stellung an, dass sein Mittelpunkt mit dem der Spirale zusammenfällt.

Fig. 8.



Wenn eine elektrische Spirale, so wie Fig. 8 zeigt, an ihren beiden Drahtenden aufgehängt wird, indem letztere, umgebogen in eiserne, inwendig verzinnte, Quecksilber enthaltende und senkrecht übereinander stehende Näpfchen tauchen, so stellt sich ihre cylindrische Axe in den magnetischen Meridian, in der Art, dass die Richtung des (positiven) Stroms den magnetischen Norden zur Linken hat.

Dieselbe Stellung gewinnt jeder einzelne ringförmige, um seinen verticalen Durchmesser bewegliche Leiter, wenn ein elektrischer Strom durch denselben geht. Jeder solcher Ring entspricht also einem Magnete mit zwei Polen, der seinen Nordpol links von der Stromesrichtung hat. Demgemäfs verhält sich auh der bewegliche vom elektrischen Strome durchflossene Ring gegen jeden ihm genäherten Magnet.

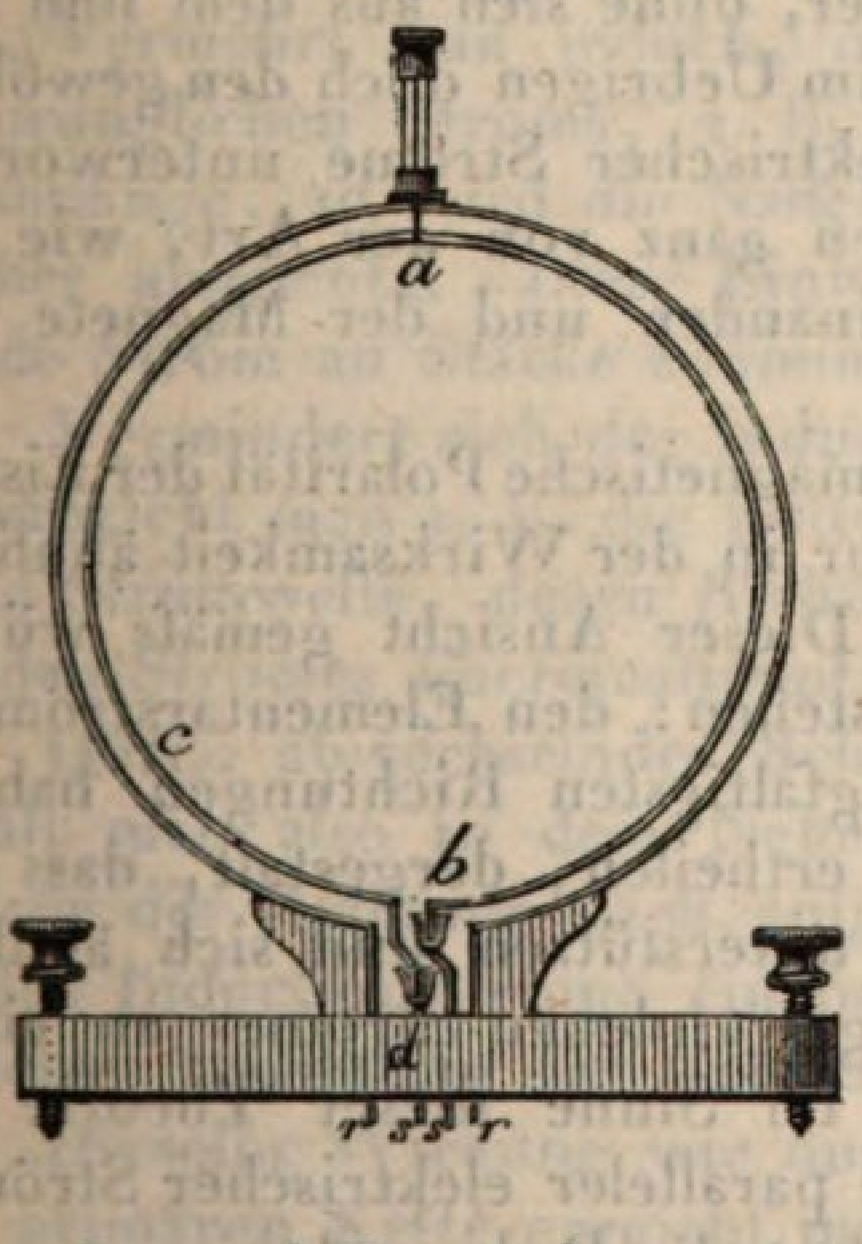
Allgemeines Gesetz der Wirkung eines Magnets auf den elektrischen Strom. Ueberhaupt muss der elektrische Strom, wenn er durch einen beweglichen Leiter fliefst, in ähnlicher Weise dem Eindrucke eines Magnetpols gehorchen, wie die Magnetnadel der Einwirkung des elektrischen Stromes folgen muss. Für beide Wirkungen gilt dasselbe Gesetz. Denkt man sich durch die Linie des Stroms oder bei krummlinigten Strömen durch ein Element desselben und durch den Polpunkt eine Ebene gelegt: so steht sowohl der gegen diesen Punkt, wie der gegen das betreffende Stromelement gerichtete Druck winkel-

recht auf dieser Ebene. Nur finden beide Einwirkungen im entgegengesetzten Sinne statt (vergl. Bd. III, S. 266).

In Beziehung auf diese wechselseitigen Einwirkungen lässt sich jedes Stromelement einem magnetischen Theilchen vergleichen, dessen magnetische Axe auf der durch den Magnetpol und die Stromesrichtung ihrer Lage nach bestimmten Ebene winkelrecht steht und welches seinen positiven Pol links von der Stromesrichtung hat. Der Erfolg der eintretenden Bewegung lässt sich mit Hülfe dieser Betrachtungsweise immer im Voraus beurtheilen; auch begreift man hiernach, warum bewegliche Stromleiter dazu gebracht werden können, um feste Magnetpole, oder umgekehrt leicht bewegliche Magnetstäbe um feste Stromleiter zu rotiren.

Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander (Elektrodynamische Erscheinungen). Die magnetische Kraft eines elektrischen Stroms äufsert sich auch auf diejenige benachbarter Ströme. Sind zwei Stromleiter gleich gerichtet und ist der eine beweglich, so wird er von dem andern angezogen oder abgestofsen, je nach dem die durch beide gehenden elektrischen Ströme sich in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne bewegen. Sind beide Stromleiter gegen einander geneigt und gehen die Ströme nach dem Scheitelpunkte des Winkels, welchen ihre Richtungen bilden, oder entfernen sich beide von dem Scheitelpunkte, so ziehen sie einander an. Bewegt sich aber der eine Strom gegen den Scheitelpunkt, während sich der andere von demselben entfernt, so findet Abstofsung statt. Aus diesen Regeln folgt z. B., dass geradlinigte elektrische Ströme, deren Richtungen einander durchkreuzen, oder auch Kreisströme, deren Ebenen einander durchkreuzen und die aufserdem so gegen einander gestellt sind, dass entweder ihre Mittelpunkte zusammenfallen, oder doch der Mittelpunkt des beweglichen ringförmigen Leiters in der Axe des feststehenden liegt, sich so zu stellen suchen, dass sie gleich gerichtet und in gleichem Sinne nebeneinander herlaufen. Angenommen, der bewegliche Ring *acb*, Fig 9, sey in der Ebene des feststehenden aufgehängt, der Strom durchdringe aber beide nach entgegengesetzten Richtungen, so wird sich der erstere um 180° drehen und in dieser neuen Lage nach einigen Schwingungen zur Ruhe kommen.

Fig. 9.



Die Art der wechselseitigen Einwirkung elektrischer Ströme, je nach der Lage der von diesen Strömen durchflossenen Leiter, lässt sich mit Hülfe obiger Regeln nicht immer sogleich übersehen. Häufig vielmehr ergiebt sich dieselbe erst aus einer genaueren Betrachtung des Einflusses der einzelnen Stromtheile aufeinander. Zur Bestimmung dieses Einflusses gelten folgende Erfahrungssätze.

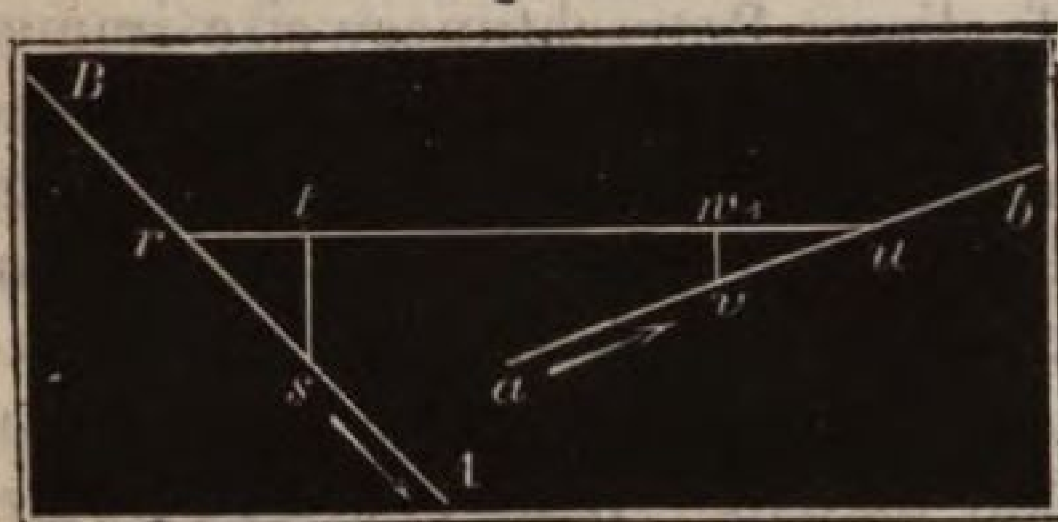
Je zwei Stromelemente, die einander parallel gegenüber und auf ihrer Verbindungslinie rechtwinklig stehen, ziehen sich an, wenn sie in gleichem Sinne fortschreiten; sie stofsen sich aber ab, wenn ihre Bewegungen in entgegengesetztem Sinne geschehen.

Laufen sie in derselben Richtung hinter einander her, so tritt Abstofsung ein; Anziehung dagegen, wenn sie einander entgegen laufen oder sich von einander entfernen.

Trifft die Richtungslinie des einen Elementes senkrecht auf die Mitte des andern, so findet gar keine Einwirkung statt.

Befinden sich endlich zwei Stromelemente *rs* und *uv* (Fig. 10) im geradlinigten Abstande *ru* von einander in beliebiger Lage im Raume, so darf die einem jeden derselben entsprechende Kraft, nach dem Gesetze des Parallelogramms der Kräfte, in zwei oder nach Befinden drei Seitenkräfte, nach der Verbindungslinie *ru* und winkelrecht gegen diese Linie zerlegt werden. Die Wirkungen der so bestimmten Seitenkräfte fallen dann je paarweise in die eine oder andere der vorerwähnten Systeme.

Fig. 10.



Die Stärke der wechselseitigen Einwirkung (Anziehung oder Abstofsung) je zweier dieser Kräfte, steht aufserdem im zusammengesetzten Verhältnisse ihrer Intensitäten und im umgekehrten zum Quadrate ihres Abstandes.

Die Wechselwirkungen elektrischer Ströme und deren Gesetze sind bald nach der Entdeckung des Elektromagnetismus von Ampère aufgefunden worden. Um dieselben mit den zwischen elektrischen Strömen und Magneten beobachteten Einwirkungen in Einklang zu bringen, hat er eine eigenthümliche, nach ihm benannte Theorie aufgestellt, welcher der Gedanke zu Grunde liegt, dass der Magnetismus des Eisens auf dem Daseyn elektrischer Ströme beruhe, welche jedes Eisentheilchen ohne Aufhören umkreisen.

Besäfsen nämlich die Atome des Eisens keine ursprüngliche statische Polarität, aber man vermöchte jedes Eisentheilchen mit einem elektrischen Strome (Elementarstrom) zu umgeben, der, ohne sich aus dem ihm angewiesenen Raume entfernen zu können, im Uebrigen doch den gewöhnlichen, vorher erwähnten Gesetzen elektrischer Ströme unterworfen wäre, so müssten Erscheinungen eintreten ganz von der Art, wie sie aus der Einwirkung der Magnete auf einander und der Magnete auf elektrische Ströme wirklich hervorgehen.

Ampère nimmt daher an, dass die magnetische Polarität der Eisenatome derjenigen des Kreisstroms nicht nur in der Wirksamkeit ähnlich, sondern von ganz gleicher Natur sey. Dieser Ansicht gemäfs würde die Wirkung des Magnetisirens darin bestehen: den Elementarströmen, die im natürlichen Zustande die mannigfaltigsten Richtungen haben, eine gleiche Richtung der Bewegung zu ertheilen, dergestalt, dass sie sich in ihrer Wirksamkeit nach Aufsen unterstützen und sich ähnlich wie die Elemente des schraubenförmig gewundenen Stromes zu einer Reihe paralleler Kreisströme ergänzen. Im Sinne dieser Theorie ist auch die erdmagnetische Kraft eine Folge paralleler elektrischer Ströme, welche in der Richtung von Ost nach West die Erde umkreisen.

Will man diese Hypothese, nach welcher die elektromagnetischen Erscheinungen nichts anders sind, als elektrodynamische, d.h. Wirkungen elektrischer Ströme aufeinander, als die wahre Grundlage zur Erklärung

dieser Erscheinungen nicht gelten lassen, so muss man ihr doch den Werth einer zuverlässigen Stütze zur näheren Beleuchtung derselben zugestehen, ja den des einzigen bis jetzt bekannten Hülfsmittels, um die magnetischen, elektromagnetischen, elektrodynamischen, so wie die nun folgenden, im Jahre 1831 von Faraday entdeckten Inductions-Erscheinungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte auffassen zu können.

Elektrische Induction; Volta-Induction; Elektrodynamische Vertheilung. Jeder elektrische Strom, der an einem Leiter der Elektricität vorübergeht, bewirkt in demselben im Augenblicke seines Entstehens oder Anwachsens und eben so im Augenblicke seiner Abnahme und seines Verschwindens eine Störung des elektrischen Gleichgewichtes und das Auftreten eines Stroms von sehr kurzer Dauer, gleichsam einer Stromwelle.

Dieser Vorgang wird elektrodynamische Vertheilung (Induction) genannt. Mit Beziehung darauf nennt man den aus dem Elektromotor unmittelbar sich ergiefsenden oder primären Strom, den vertheilenden (inducirenden); und den Draht, durch welchen er läuft, Inductor. Der durch das gestörte Gleichgewicht erzeugte, also mittelbare oder secundäre Strom, heifst Vertheilungs-Strom, auch inducirter oder Inductions-Strom.

Die Entstehung und Richtung inducirter Ströme bindet sich an folgende Regeln:

Laufen zwei isolirte Leiter (mit Seide übersponnene Drähte) parallel neben einander her, sind z. B. beide neben einander um eine Rolle gewickelt, und lässt man in den einen (*a*) einen elektrischen Strom eindringen, während die Enden des andern (*b*) leitend, etwa durch Einschluss des Galvanometerdrahts verbunden sind, so wird in dem Drahte *b* ein Strom hervorgerufen, dessen Richtung derjenigen des inducirenden Stroms entgegengesetzt ist. Das Gleichgewicht stellt sich aber alsbald wieder her, die Galvanometernadel kehrt zur früheren Stellung zurück und weicht aus derselben, so lange der ursprüngliche Strom mit unveränderter Stärke fortdauert, nicht wieder ab.

Vermehrt man jedoch, ohne die Kette zu öffnen, die Stärke des ursprünglichen Stroms, z. B. durch Herausnehmen eines Theiles der Drahtlänge, so wird die Nadel von Neuem und im gleichem Sinne wie vorher abgelenkt. Diese Einwirkung dauert so lange, als der inducirende Strom an Stärke zunimmt.

Vermindert sich der inducirende Strom oder verschwindet er ganz, unterbricht man z. B. die Kette, so entsteht in dem Nebendrahte eine neue Stromwelle, deren Richtung aber jetzt mit derjenigen des erzeugenden Stromes übereinstimmt.

Durch abwechselndes Schliefsen und Oeffnen der primären Kette erhält man also in dem Nebendrahte je zwei Ströme nach einander, welche der Richtung nach entgegengesetzt sind. An Stärke sind diese beiden Inductionsströme einander gleich, denn jeder für sich bewirkt dieselbe Ablenkung der Galvanometernadel.

Dieselbe Wirkung wie durch abwechselndes Schliefsen und Oeffnen der primären Kette erreicht man, wenn der geschlossene, etwa mit dem Galvanometerdraht verbundene Leiter, dem erzeugenden Strome in paralleler Lage genähert oder von demselben entfernt wird. Hat man z. B. zwei Drahtgewinde, von welchen das eine eine Höhlung von hinläng-

licher Weite bildet, um das andere darin aufnehmen zu können, und lässt durch die eine dieser Drahtrollen den ursprünglichen Strom laufen; nähert man dann die andere und schiebt sie über die erstere oder (wenn sie die engere ist) in deren innere Höhlung, so entsteht der entgegengesetzte Inductionsstrom; beim Herausziehen der gleich gerichtete.

Diese Regel verliert jedoch ihre Geltung, so wie die Drähte nicht mehr parallel laufen. Man kann sich dann nach der folgenden, ganz allgemein geltenden Regel zurecht finden:

Wenn in der Nähe eines metallischen Leiters ein elektrischer Strom entsteht, oder seinen Zustand ändert (z. B. stärker oder schwächer wird oder eine andere Lage erhält), oder auch wenn in der Nähe eines Stroms von unveränderlicher Beschaffenheit sich ein Leiter bewegt, so wird in letzterem ein Strom erzeugt, welcher eine der seinigen gerade entgegengesetzte Richtung haben müsste, um vermöge seiner Wechselwirkung auf den inducirenden Strom die Art Bewegung hervorbringen zu können, welche wirklich stattgefunden hat.

Z. B. zwei Drahtringe, die einander parallel gegenüberstehen und von entgegengesetzt gerichteten Strömen durchflossen sind, stofsen sich ab. Ist der eine um einen Durchmesser als Axe drehbar, so dreht er sich um 180^{0}, so dass dann beide Ströme wieder parallel, aber je in gleichem Sinne fliefsen. Ist der bewegliche Ring noch frei von strömender Elektricität, und wird er durch eine äufsere Kraft um 180^{0} gedreht, so entwickelt sich in demselben ein Inductionsstrom, dessen Richtung, bezogen auf die Stellung des Rings, nach vollendeter Drehung die entgegengesetzte des inducirenden Stromes ist.

Es ist einleuchtend, dass jede inducirende Einwirkung, ausgeübt auf eine Drahtwindung, sich auf eine Anzahl paralleler Windungen desselben Leitungsdrahtes in ähnlicher Weise wiederholen muss. Durch Vermehrung der Windungen einer Inductionsrolle und vorausgesetzt, dass alle dem inducirenden Einflusse genügend unterworfen sind, kann daher die Kraft des Inductionsstroms gesteigert werden. Bis zu welcher Gränze dieses Mittel Gewinn bringt, darüber giebt das Ohm'sche Gesetz Aufschluss, indem es lehrt, dass für eine gegebene Kupfermasse der Inductionsrolle, die gröfste Menge inducirter Elektricität immer dann in Umlauf gesetzt wird, wenn der Leitungswiderstand des um die Rolle gewickelten Inductionsdrahtes dem äufseren Leitungswiderstande gleichkommt.

Magneto-Induction. Wenn eine inducirende (vom elektrischen Strome durchflossene) Drahtrolle einen Eisenkern einschliefst, so wird ihre inducirende Kraft in sehr auffallender Weise verstärkt, während die Richtung des Inductionsstroms dieselbe bleibt, wie vor der Anwesenheit des weichen Eisens.

Nach der Ampère'schen Theorie erklärt sich dieses Verhalten dadurch, dass der Eisenkern, so lange er unter dem Einflusse des primären Stromes magnetisch ist, von elektrischen Strömen umkreist wird, welche in gleichem Sinne gehen, wie die in den Drahtringen befindlichen. Durch den Zutritt des Eisenkerns ist also gleichsam die Anzahl der inducirenden Windungen vermehrt worden, ohne dass doch die Stärke des ursprünglichen Stroms die geringste Aenderung erfuhr.

Mit Hülfe des dauernden Magnetismus der Stahlmagnete werden

Inductionsströme auch ohne Beihülfe eines ursprünglichen Stroms hervorgerufen, so oft man einen Stahlmagnet einem geschlossenen Stromleiter nähert oder ersteren von letzterem entfernt. Diese Wirksamkeit ist nach dem Vorhergehenden verständlich, wenn man sich erinnert, dass jeder bleibende Magnet sich wie ein Drahtgewinde verhält, das von einem ununterbrochenen elektrischen Strome umflossen wird.

Die durch Magnetismus inducirten Ströme werden magnet-elektrische Ströme genannt. Sie unterscheiden sich übrigens durch nichts von den Volta-elektrischen. Ihre Richtung lässt sich, gestützt auf die folgende Regel, immer mit Sicherheit voraus bestimmen.

Wird ein Leiter in der Nähe eines Magnets oder umgekehrt ein Magnet in der Nähe eines Leiters in Bewegung gesetzt, so erhält der in dem letzteren hervorgerufene Vertheilungsstrom eine Richtung, welche derjenigen entgegengesetzt ist, die ein durch denselben Leiter gehender Strom haben müsste, um in Folge seiner Wechselwirkung auf den Magneten eben die Bewegung hervorbringen zu können, welche unter dem Einflusse äufserer mechanischer Kräfte wirklich stattgefunden hat.

Ein sehr gewöhnliches Verfahren, Magnet-Elektricität zu entwickeln, besteht darin, eine hohle Drahtrolle (Inductionsrolle) über den einen Pol eines Magnetstabs bis zur Mitte desselben zu schieben. Die Richtung des so inducirten Stroms ist derjenigen der hypothetischen Ströme im Magnete entgegengesetzt. Wird dann die Rolle weiter fort über den andern Pol hinausgeschoben, oder auch wird sie in die frühere Lage zurückgezogen, so entsteht der zweite Inductionsstrom, der mit den hypothetischen Strömen des Magnets in gleichem Sinne läuft.

Ist die Inductionsrolle mit einem Kerne von weichem Eisen ausgefüllt, dem ein Magnetpol fast bis zur Berührung genähert oder davon entfernt wird, so hat man im Wesentlichen dasselbe Verfahren wie vorher, nur in etwas abgeänderter Form.

Hat man der Drahtrolle eine solche Stellung gegeben, dass ihre cylindrische Axe in die Längenrichtung eines nahe liegenden Magnetstabs fällt und dreht man sie dann um einen Durchmesser der mittelsten Windung um 180°, so verhält sie sich ganz so, wie in dem weiter oben erwähnten Beispiel der von einem Kreisstrom in ähnlicher Weise gedrehte Ring, d. h. es entsteht in ihr eine Stromwelle, deren Richtung, bezogen auf die letzte Stellung der Rolle, derjenigen der hypothetischen Ströme des Magnets entgegengesetzt ist. Bringt man hierauf die Rolle in die frühere Stellung zurück, gleichgültig ob sie vorwärts oder rückwärts gedreht wird, so bildet sich ein zweiter Strom in umgekehrter Richtung.

Auf diesem Wege können auch durch den Erdmagnetismus Ströme inducirt werden, wenn die Drehung parallel mit der Ebene des magnetischen Meridians erfolgt, d. h. wenn die Drehaxe auf dieser Ebene winkelrecht steht.

Es ist vollkommen einleuchtend, dass Wirkungen von derselben Art, wie die so eben beschriebenen, und nur in der Stärke abweichend, eintreten müssen, wenn das Drahtgewinde, anstatt der Drehung um 180°, nur einen Theil dieses Bogens unter übrigens gleichen Umständen wie vorher beschreibt. Dies wird aber der Fall seyn, wenn eine Drahtrolle

vor einem Magnetpole, oder wenn eine Magnetnadel im Innern eines Gewindes hin und her schwingt.

Aus diesem Grunde wirkt die bewegte Galvanometernadel inducirend auf den Multiplicatordraht, und die Stromwellen, welche dadurch in Umlauf gesetzt werden, haben immer eine solche Richtung, dass sie der Nadel eine ihrer wirklichen Bewegung entgegengesetzte einzuprägen und demnach die Schwingungsweiten zu vermindern suchen. Weicht z. B. der Nordpol der Nadel westlich ab, so geht ein Strom durch die Windungen, dessen Richtung, wenn die Drehung der Nadel 90° betrüge, diejenigen der sie umkreisenden hypothetischen Ströme entgegengesetzt seyn müsste. Gemäfs dieser Richtung strebt der inducirte Strom die Nadel von West nach Ost zu treiben. Bewegt sie sich später wirklich in diesem Sinne, so wird, so lange sie ostwärts fortschreitet, ein Strom inducirt, der sie westlich zu treiben sucht u. s. f. Dieser Einfluss äufsert sich um so kräftiger, je weniger die inducirte Elektricität in der Circulation gehemmt ist. Am Besten eignet sich dazu ein einfacher, ziemlich dicker, geschlossener Metallring, der die Galvanometernadel, gleichlaufend mit den Multiplicatorwindungen, z. B. als Unterlage derselben dienend, umgiebt. Eine solche Vorrichtung heifst Dämpfer. Sie wird mit Erfolg benutzt, um die lästigen Bewegungen der Magnetnadel zu mäfsigen (zu dämpfen), ohne doch auf die durch einen elektrischen Strom veränderte Gleichgewichtslage den geringsten Einfluss äufsern zu können, indem die Gegenströme erlöschen, so wie die Nadel in der neuen Lage zur Ruhe gekommen ist.

Die inducirte Elektricität wirkt nicht blofs auf die Magnetnadel, d. h. ihre Thätigkeit beschränkt sich nicht darauf, dem Leiter, welchen sie durchströmt, magnetische Kraft zu verleihen, sie besitzt vielmehr alle Eigenschaften elektrischer Ströme. Sie erwärmt dünne Metalldrähte, bewirkt chemische Zersetzungen, kann benutzt werden physiologische Effecte hervorzubringen, und erzeugt, an Leitern der Elektricität vorübergehend, ihrerseits selbst wieder Inductionsströme. Um auffallende Erscheinungen der Art hervorzurufen, bedarf es jedoch nicht nur starker inducirender Kräfte, sondern auch öfterer Wiederholung der Induction in kurzen auf einander folgenden Zeiträumen. Eine Wiederholung in rascher, regelmäfsiger Zeitfolge ist nicht wohl ohne Beihülfe einer Maschine zu bewerkstelligen. Man hat daher, je nachdem der elektrische Strom, sey es allein, sey es in Verbindung mit einem Eisenkerne, oder ein Stahlmagnet als Inductionsmittel benutzt werden soll, zwei in der Anordnung von einander abweichende Systeme von Maschinen ersonnen. Man kann sie durch die Namen: strom-elektrische (Volta-elektrische) und magnet-elektrische Inductions-Maschine unterscheiden.

Strom-elektrische Maschine. Um eine Reihe von Inductionsströmen mit Hülfe eines primären Stroms zu erhalten, bedarf es häufiger Unterbrechung des letzteren. Dazu kann eine kreisförmige, am Rande gezackte Metallplatte dienen, die mittelst einer Kurbel um eine durch ihren Mittelpunkt gehende Axe gedreht wird. Das eine Ende des Elektromotors ist mit der Platte, durch Vermittelung ihres metallischen Zapfens, leitend verbunden; das andere Ende steht in Verbindung mit einem etwas federnden Kupferstreifen, der auf den Zacken ruht und während der Drehung der kreisförmigen Platte von einer Zacke zur andern

überspringt. Jedes Ueberspringen bewirkt eine Unterbrechung des Stroms und folglich die Erzeugung von zwei Stromwellen, die unmittelbar hinter einander den Inductionsdraht durchlaufen. Letzterer ist entweder auf einer Spule für sich, oder, wie es gewöhnlich geschieht, neben dem Inductordraht (durch welchen der primäre Strom geht) aufgewickelt. Um das Klappern während der Drehung der Scheibe zu vermindern, pflegt man den Zwischenraum von einer Zacke zur andern mit Holz auszufüllen. Anstatt der gezackten Scheibe kann man aber auch mit gleichem Erfolg das Blitzrad (Bd. II, S. 847) anwenden. Ein sinnreicher von Neef und Wagner erfundener Mechanismus macht beide Vorrichtungen entbehrlich, indem er die regelmäfsige Unterbrechung des Stroms durch die Maschine selbst besorgen lässt. Fig. 11 zeigt diese stromelektrische Inductions-Maschine in ihrer ursprünglichen Form; Fig. 12 den Unterbrechungsapparat für sich.

Fig. 11.

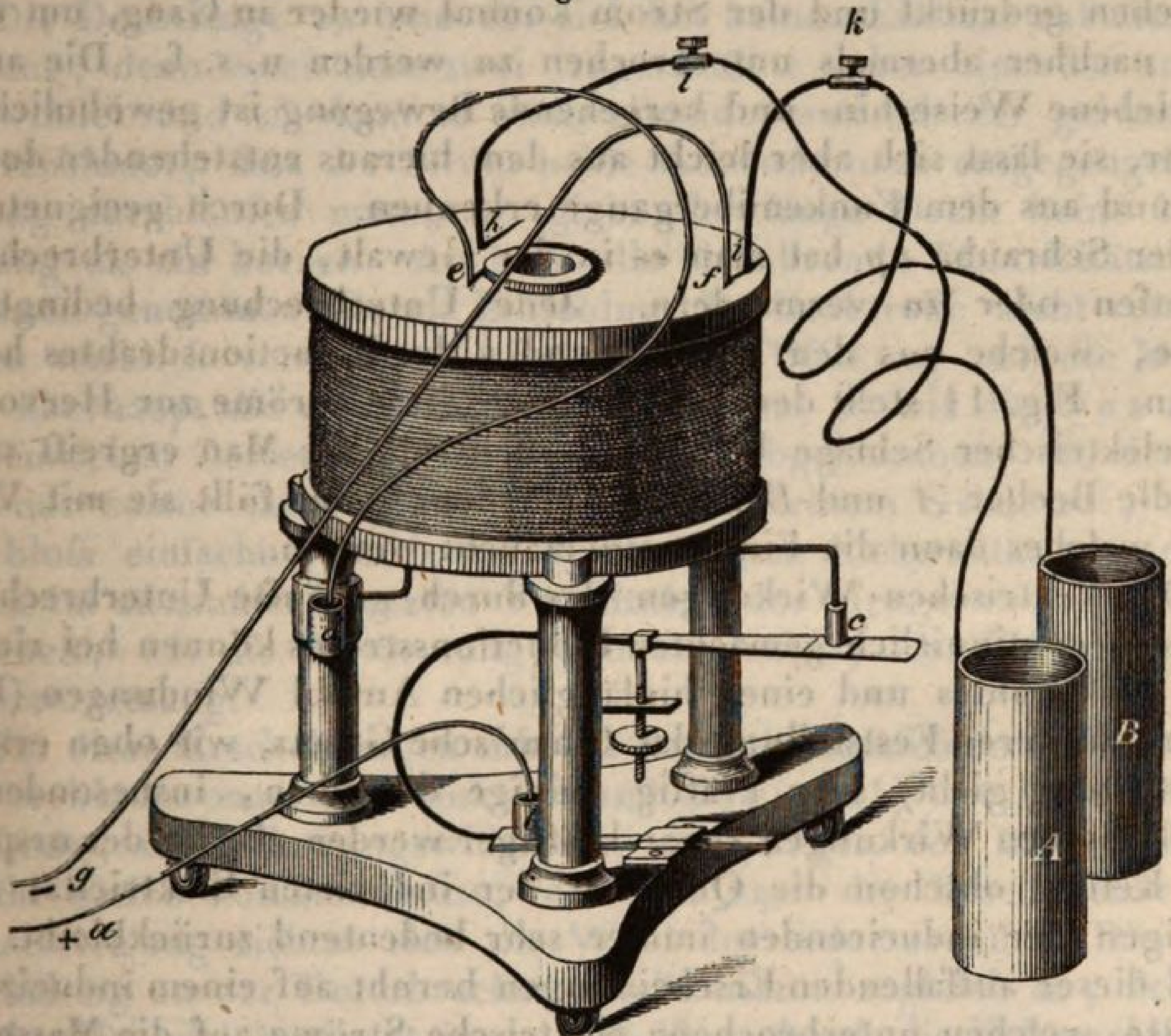
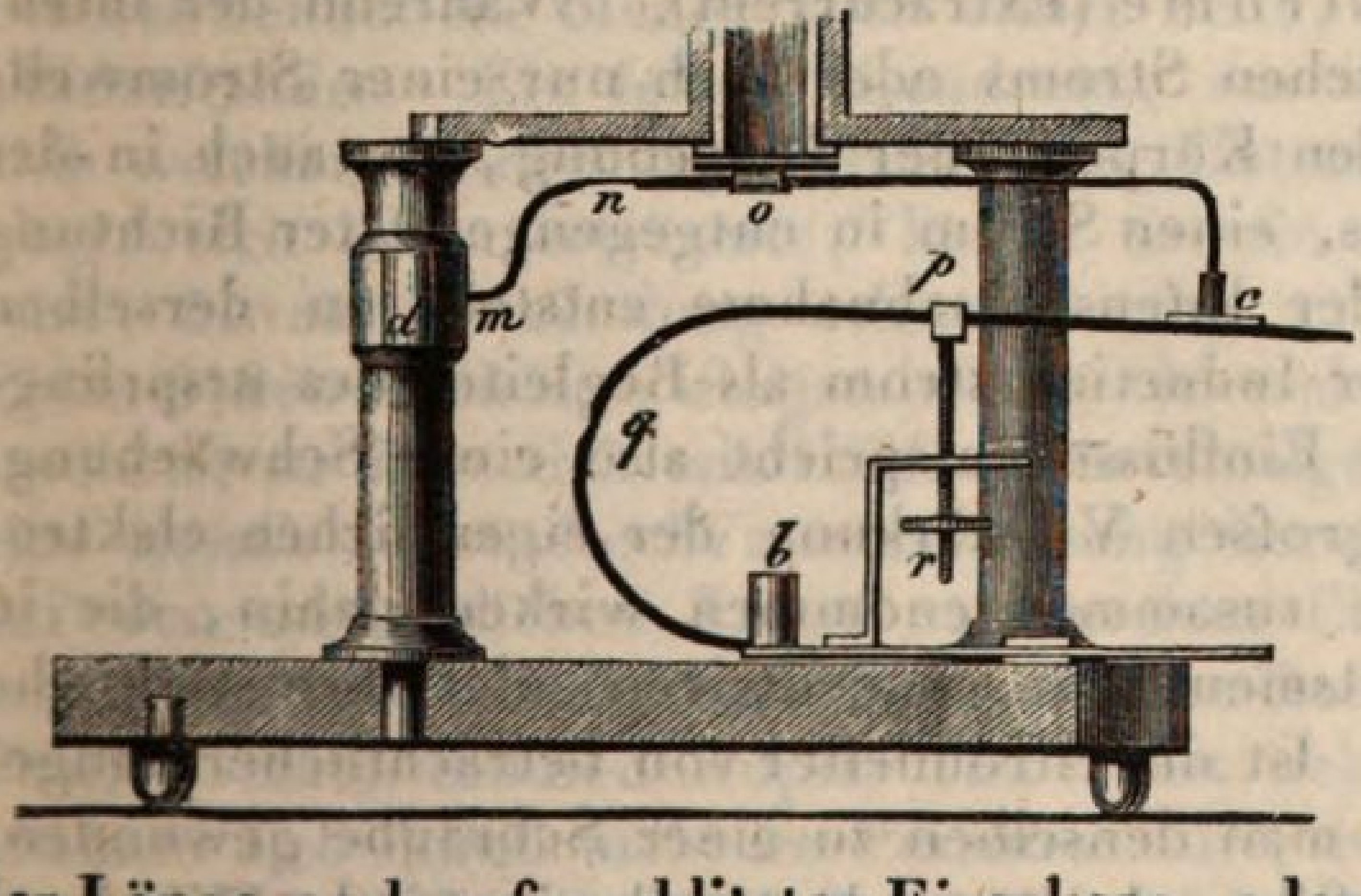


Fig. 12.



Die Rolle ist mit zwei übersponnenen Drähten umwickelt, von welchen der eine mit dem Elektromotor (zwei bis drei Daniell'schen Paaren) verbunden wird, um in dem anderen Inductionsströme hervorzurufen. Die innere Höhlung dieser Rolle enthält einen hohlen, der Länge nach aufgeschlitzten Eisenkern, oder besser noch, sie wird mit

einem Bündel von weichem Eisendraht ausgefüllt. *mnc*, Fig. 12, ist ein federnder Kupferstreifen, der bei *m* fest gehalten wird und bei *o* eine kleine Platte von weichem Eisen trägt. Letztere schwebt unter dem Eisenkerne der Inductionsrolle, ohne jedoch damit in Berührung zu kommen. Bei *c* endigt der Kupferstreifen in eine Platinspitze und ruht auf einem Platinscheibchen, das an dem Kupferdrahte *cqb* fest geschraubt ist. Letzterer ist etwas biegsam und erlaubt mittelst der Schraube *pr* ein Senken oder Erheben des Platinscheibchens. Der primäre Strom, nachdem er den Inductordraht durchströmt hat, wird nach *d* geleitet und gelangt so durch die Metallverbindung *mcb* zu seiner Quelle zurück. Der Eisenkern in der Drahtrolle, magnetisch geworden, zieht die Eisenplatte *o* an, entfernt dadurch die Platinspitze von ihrer Unterlage und unterbricht den Strom. In Folge dieser Unterbrechung verliert sich aber der Magnetismus sogleich wieder, die Platinspitze wird durch die Federkraft des Kupferstreifens von Neuem gegen das Platinscheibchen gedrückt und der Strom kommt wieder in Gang, um unmittelbar nachher abermals unterbrochen zu werden u. s. f. Die auf die beschriebene Weise hin- und hergehende Bewegung ist gewöhnlich nicht sichtbar, sie lässt sich aber leicht aus dem hieraus entstehenden dumpfen Tone und aus dem Funkenübergange erkennen. Durch geeignete Stellung der Schraube *rp* hat man es in der Gewalt, die Unterbrechungen zu häufen oder zu vermindern. Jede Unterbrechung bedingt zwei Ströme, welche aus den Enden *l* und *k* des Inductionsdrahtes hervordringen. Fig. 11 stellt den Fall vor, wo diese Ströme zur Hervorbringung elektrischer Schläge benutzt werden sollen. Man ergreift zu dem Ende die Becher *A* und *B* mit den Händen, oder füllt sie mit Wasser an, in welches dann die Finger eingetaucht werden.

Die elektrischen Wirkungen des durch gehäufte Unterbrechungen gleichsam continuirlich gemachten Inductionsstroms können bei richtiger Wahl des Drahtes und einer hinlänglichen Anzahl Windungen (Bedingungen, zu deren Feststellung das Ohm'sche Gesetz, wie oben erwähnt, die Anleitung giebt) sehr kräftig, einige derselben, insbesondere die physiologischen Wirkungen sogar kräftiger werden als die der ursprünglichen Kette, obschon die Quantität der inducirten Elektricität hinter derjenigen der inducirenden immer sehr bedeutend zurückbleibt. Der Grund dieser auffallenden Erscheinungen beruht auf einem inducirenden Einflusse, welchen unterbrochene elektrische Ströme auf die Masse ihres eignen Leiters ausüben.

Inducirte Nebenströme (Extracurrent). Während der Intensitätszunahme eines elektrischen Stroms oder auch nur einer Stromwelle sucht dieselbe, wie in allen Körpern der Umgebung, so auch in der Masse ihres eigenen Leiters, einen Strom in entgegengesetzter Richtung zu induciren; während der Intensitätsabnahme entsteht in derselben Masse ein gleich gerichteter Inductionsstrom als Begleiter des ursprünglichen. Der erstere dieser Einflüsse entspricht also einer Schwächung, der zweite einer eben so grofsen Verstärkung der eigentlichen elektromotorischen Kraft. Beide zusammengenommen wirken dahin, die in Umlauf gesetzte Elektricitätsmenge zu concentriren oder ihre wirkliche Entladungszeit abzukürzen. Ist der Stromleiter von beträchtlicher Länge, ein langer Draht, und hat man denselben zu einer Schraube gewunden, so steigern sich diese Einflüsse bedeutend, weil eine jede Windung

inducirend auf die benachbarten wirkt und selbst wieder dem Einflusse dieser unterworfen ist. Durch Einschieben eines Eisenkerns oder besser eines Bündels Eisenstifte in die Rolle muss der Gegensatz noch auffallender hervortreten, weil der verschwindende Magnetismus des Eisens bei jeder Unterbrechung in gleichem Sinne wirkt, wie der verschwindende Strom im Kupferdrahte.

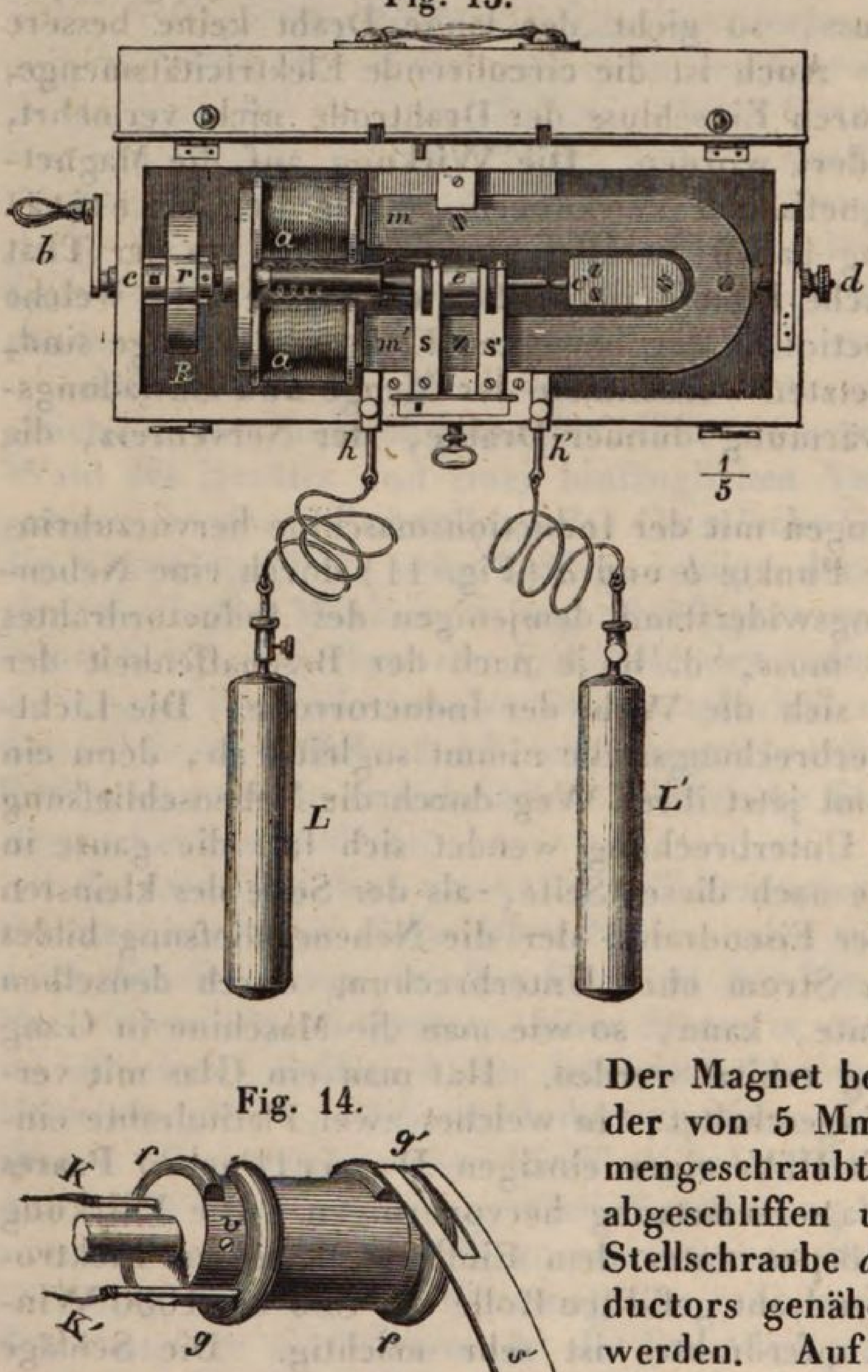
Man verbinde die Platten eines constanten elektrischen Paares durch einen kurzen Drâht; man wird, wie man auch dabei verfahren mag, nur schwache Funken erhalten. Schliefst man die Kette durch die Hände, so empfindet man keinen Schlag. Verwendet man aber als Schliefsungsdraht die Schraubenrolle, so fühlt man beim Oeffnen der Kette, wenn man zuvor beide Drahtenden mit den Händen gefasst hatte, einen Schlag. Zugleich zeigt sich trotz des vermehrten Leitungswiderstandes an der Trennungsstelle ein glänzender Funke. Im Augenblicke der Schliefsung wird weder ein Funke noch die geringste Nervenerschütterung bemerkbar. Die Drahtlänge an und für sich hat keinen Einfluss auf diese Erscheinung; denn wenn man zwei lange Drähte neben einander um eine Rolle windet und sie dann so unter einander und mit der galvanischen Kette verbindet, dass der Strom beide Gewinde nach entgegengesetzter Richtung durchlaufen muss, so giebt der lange Draht keine bessere Wirkung als ein kurzer. Auch ist die circulirende Elektricitätsmenge, im Ganzen genommen, durch Einschluss der Drahtrolle nicht vermehrt, sondern wirklich vermindert worden. Die Wirkung auf die Magnetnadel, überhaupt die magnetischen Wirkungen, so wie die Quantität der chemischen Zersetzung haben merklich abgenommen. In der That treten nur solche elektrische Effecte in verstärktem Grade auf, welche nicht blofs einfache Functionen der bewegten Elektricitätsmenge sind, sondern im zusammengesetzten Verhältnisse der Menge und Entladungszeit stehen, wie die Erwärmung dünner Drähte, der Nervenreiz, die Wasserzersetzung.

Um diese Erscheinungen mit der Inductionsmaschine hervorzubringen, verbindet man die Punkte *b* und *d* (Fig. 11) durch eine Nebenschliefsung, deren Leitungswiderstand demjenigen des Inductordrahtes ungefähr gleich kommen muss, d. h. je nach der Beschaffenheit der Nebenschliefsung richtet sich die Wahl der Inductorrolle. Die Lichtentwickelung an der Unterbrechungsstelle nimmt sogleich ab, denn ein Theil der Elektricität nimmt jetzt ihren Weg durch die Nebenschliefsung und im Augenblicke der Unterbrechung wendet sich fast die ganze in Umlauf befindliche Menge nach dieser Seite, als der Seite des kleinsten Widerstandes. Ein feiner Eisendraht, der die Nebenschliefsung bildet und welcher, wenn der Strom ohne Unterbrechung durch denselben ging, sich kaum erwärmte, kann, so wie man die Maschine in Gang setzt, bis zur Entzündung erhitzt werden. Hat man ein Glas mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet, in welches zwei Platindrähte eintauchen, so lässt sich mit Hülfe eines einzigen Daniell'schen Paares eine ziemlich lebhafte Wasserzersetzung hervorbringen. Die Wirkung auf den menschlichen Körper unter dem Einflusse desselben Elektromotors und einer mit Eisendraht gefüllten Rolle von 800 bis 1000 Windungen eines dünnen Kupferdrahtes ist sehr mächtig. Die Schläge pflanzen sich durch mehrere Personen fort, wenn diese sich mit benetzten Händen anfassen. Wird die Nebenleitung durch Eintauchen zweier

Metallplatten in einen Wasserbehälter von Glas oder Porcellan (elektrisches Bad) geschlossen und taucht man die Hände oder auch nur eine Hand in das Wasser zwischen beiden Platten, so empfindet man an den benetzten Stellen ein eigenthümliches Prickeln und Brennen in Folge der eindringenden Elektricität, welche den Weg durch den menschlichen Körper dem zwar kürzeren, aber schlechter leitenden durch das Wasser vorzieht.

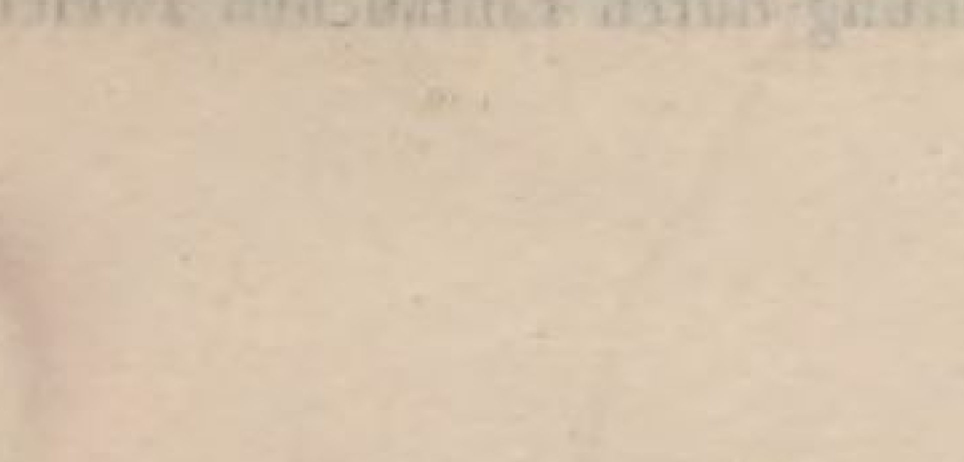
Magnetelektrische Maschine. Um mit Hülfe eines Stahlmagnets eine Folge elektrischer Ströme zu erzielen, muss entweder ein Hufeisenmagnet vor einem mit Draht umwickelten Eisenkern, oder umgekehrt der Eisenkern vor den Polen des Magnets in rotirende Bewegung gesetzt werden. Zu diesem Zwecke hat zuerst Pixii eine Maschine ausgeführt, die nach der Hand hauptsächlich von Saxton, Ettingshausen und Stöhrer verbessert worden ist. Sie wird gegenwärtig von vielen Mechanikern und je nach den Zwecken ihres Gebrauchs in mannigfaltigen Gröſsenverhältnissen verfertigt. Das Nähere der Einrichtung wird sich aus der folgenden Beschreibung einer kleinen Stöhrer'schen Maschine ergeben. *aa* (Fig. 13) ist ein doppelschenkliger, mit Kupferdraht bewickelter Eisenkern (der Inductor); er lässt sich vor den Polen eines Hufeisenmagnets *m m'* um die wagerechte Axe *cc* drehen. Das hierzu erforderliche Triebwerk besteht aus der Kurbel *b* und den Rollen *R* und *r*, von welchen die erstere auf der Kurbelaxe, die kleinere *r* auf der Inductoraxe *cc* sitzt. Beide Rollen sind von Holz, auf dem Umfange mit Leder umspannt und wider einander gepresst. Die hierdurch entsehende Reibung genügt, um die drehende Bewegung von der gröſseren auf die kleinere Rolle zu übertragen.

Fig. 13.



Der Magnet besteht aus 5 Streifen, jeder von 5 Mm. Dicke, sie sind zusammengeschraubt, an der Vorderseite eben abgeschliffen und können mittelst der Stellschraube *d* der Vorderseite des Inductors genähert oder davon entfernt werden. Auf der eisernen Welle *cc* sitzt ein hohler Messingcylinder *e*, der in Fig. 14 in gröſserem Maaſsstabe abge-

Fig. 14.



bildet ist. Er kann mittelst der Schraube v in jeder Stellung um die Welle herum befestigt werden. Den mittleren Theil dieses Cylinders umschliefst eine zweite Messinghülse gg', welche von der ersteren durch Holzfütterung aufs Sorgfältigste isolirt ist. Jede von beiden durch Holz getrennte Abtheilungen trägt zwei stählerne Halbringe, welche so angebracht sind, dass f und f', auf der äufseren Abtheilung aufgelöthet, und eben so g und g', auf der inneren Abtheilung aufgelöthet, sich je zu einem vollständigen Ringe ergänzen. Die von den Inductionsrollen a, a auslaufenden Drahtenden sind an Stiften K und K' befestigt, wodurch das eine Drahtende mit dem äufseren, das andere mit dem inneren Messing-Cylinder in leitende Verbindung gesetzt wird. Mittelst der federnden Stahlstreifen s und s', die an dem Gestelle angeschraubt sind und während der Umdrehung der Welle über die Halbringe schleifen, kann dann die entwickelte Elektricität weiter fortgeführt werden. Die Streifen s und s' sind gabelförmig ausgeschnitten und so gegen die Halbringe gerichtet, dass von einer halben Umdrehung zur andern, abwechselnd der äufsere und mittlere Cylinder, mit jeder Gabel in Berührung kommen muss. In demselben Augenblicke, z. B. wo der Halbring g' den Streifen s' verlässt, wird der Halbring g (der gleich g' auf der Mittelhülse sitzt) von dem Streifen s ergriffen. Bei dieser Anordnung (eine richtige Stellung der Halbringe zu den Inductionsdrähten vorausgesetzt) wird es möglich, die auf einander folgenden und entgegengesetzten Inductionsströme zu einem einzigen gleichartigen und also auch durch seine Einwirkung auf die Galvanometernadel bestimmbaren Strome zu vereinigen, und dadurch die Wirksamkeit der magnetelektrischen Maschine mit derjenigen einer galvanischen Kette zu vergleichen. — Der magnetelektrische Strom, mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung (des Commutators) gleichartig gemacht, besteht zwar immer nur aus einer Reihe von Wellen oder periodisch zu- und wieder abnehmenden Strömen, aber diese Perioden folgen bei einer gleichförmigen und hinlänglich schnellen Drehung so regelmäfsig und rasch auf einander, dass sie die Magnetnadel fast mit derselben Beständigkeit ablenken, wie der Strom einer constanten Kette. Sie können daher innerhalb der Gränze der Stärke, welche sie besitzen, die letzteren ersetzen, um z. B. magnetische oder chemische oder auch selbst wieder Inductionserscheinungen hervorzurufen. Dabei muss nur immer Sorge getragen werden, dass das Drahtgewinde, welches den Inductor umgiebt, so gewählt ist, dass sein Leitungswiderstand von dem des übrigen Theils der Kette, durch welche der magnetelektrische Strom seinen Weg nehmen soll, nicht zu sehr abweicht.

Diejenigen Effecte, welche von der Entladungszeit abhängig sind, wie die Funkenbildung, der Nervenreiz, die Wasserzersetzung mit Platinstreifen, können, wie schon oben erläutert wurde, durch wiederholte Unterbrechungen immer in dem Augenblicke, wo der Strom das Maximum seiner Stärke erreicht hat, ungemein begünstigt werden. Bei der Stöhrer'schen Maschine (Fig. 13) wird die Unterbrechung dadurch bewerkstelligt, dass die eisernen Halbringe, welche in Verbindung mit den beiden auf ihnen schleifenden gabelförmigen Stahlfedern den Commutator bilden, um ein weniges gröfser sind als Halbkreise, wodurch zweimal bei jeder Umdrehung eine unmittelbare Schliefsung der Kette hergestellt wird, dergestalt, dass während eines Augenblicks die

Verbindung der Stahlfedern mittelst eines in den Schraubenklemmen *h* und *h'* befestigten Leiters nur als Nebenschliefsung erscheint. Ist diese Nebenschliefsung ebenfalls gut metallisch, so wird die Circulation der inducirten Elektricität keinen Augenblick unterbrochen, nur theilt sich der Strom zweimal bei jeder Umdrehung in der Weise, dass ein Theil unmittelbar von einem Halbringe zu dem nebenliegenden übergeht, ein anderer Theil der Nebenschliefsung folgt. Ist aber die letztere nur unvollkommen oder gar nicht bewerkstelligt, so zeigen sich elektrische Funken bei jeder Unterbrechung des Stroms, d. h. so oft die schleifenden Federn den einen oder andern Halbring verlassen. Wenn das rotirende Gewinde aus dickem Drahte besteht, so sind die Funken stark und glänzend, und bei rascher Umdrehung erhält man einen Strom von elektrischem Lichte, begleitet von lebhaftem Sprühen verbrennender Eisentheilchen. Ist die Drahtrolle aus einer gröfseren Anzahl Windungen eines dünneren Drahtes gebildet und geht die Nebenschliefsung durch einen Wasserzersetzungsapparat, so beginnt die Wassersetzung sogleich mit der Umdrehung des Inductors. Um eine starke Gasentwickelung zu erzielen, wird jedoch ein sehr kräftiger Magnet und ein entsprechender Inductor mit vielen nicht zu dünnen Windungen (so dass den oben erwähnten Bedingungen des Ohm'schen Gesetzes Genüge geleistet wird) erfordert.

Die kleineren magnetelektrischen Maschinen sind hauptsächlich nur zur Hervorbringung physiologischer Erscheinungen berechnet. Zum bequemeren Transporte werden sie in verschliefsbaren Kästchen angebracht, aus welchen auch bei geschlossenem Deckel die Schraubenklemmen *h* und *h'* (Fig. 13) hervorragen. *B.*

Magnetkies, Leberkies (*Fer sulfuré magnétique. Magnetic Iron-Pyrites*). Magnetkiese verschiedener Fundorte haben bei ihrer Analyse folgende Zusammensetzungen ergeben:

	Eisen.	Schwefel.	Summa.
1) M. v. Treseburg am Harz, n. Stromeyer	59,85	40,15	100,00
2) M. v. Barèges, n. demselben	56,37	43,63	100,00
3) M. v. Bodenmais, n. H. Rose.	60,52	38,78	99,30
4) M. v. Conghonas de Campo, n. Plattner .	59,64	40,43	100,07
5) M. v. Fahlun, n. Plattner	59,72	40,22	99,94
6) M. v. Sitten in Wallis, n. Berthier . .	59,80	40,20	100,00
7) M. v. Treseburg am Harz[1])	59,44	40,56	100,00
8) M. v. Bodenmais, n. Graf Schaffgotsch	60,57	39,43	100,00
9) M. v. Rajpootanah (Hindostan), n. Middleton	62,27	37,73	100,00

Mit Ausnahme der Magnetkiese 2 und 9, zeigen diese Analysen eine ziemlich nahe Uebereinstimmung. Werden jene beiden einstweilen unberücksicht gelassen, so ergiebt sich für die anderen Magnetkiese eine Zusammensetzung von etwa 59,44 bis 60,57 Proc. Eisen und 40,56 bis 39,43 Proc. Schwefel. Diese, kaum mehr als 1 Proc. betragende Schwankung ist gleichwohl grofs genug, um der Ableitung einer chemischen Formel Schwierigkeiten entgegenzustellen. Mehrere Mineralogen, namentlich Breithaupt, v. Kobell, Frankenheim und Rammelsberg, waren früher der Meinung, dass der Magnetkies als

[1]) Nach einer in Rammelsberg's Laboratorium angestellten Schwefelbestimmung.

ein einfach Schwefeleisen = FeS zu betrachten sey, woraus (das Atomgewicht des Eisens = 350, und das des Schwefels = 200 gesetzt) eine procentale Zusammensetzung folgen würde von:

Eisen	Schwefel
63,64	36,36.

Wenn man auch annimmt, dass manche Magnetkiese durch verschiedene Einmengungen — besonders durch Schwefelkies FeS_2 — verunreinigt seyn mögen, so lässt sich doch dies keineswegs von allen nachweisen; und es würde aufserdem sehr unwahrscheinlich seyn, dass eine solche mechanische Beimengung so nahe übereinstimmende Zusammensetzungen zulassen könnte. Ueberdies sprechen noch andere Gründe, welche G. Rose (Pogg. Ann. Bd. LXXIV, S. 291) hervorgehoben hat, gegen diese Annahme. Der letztgenannte Forscher hält dagegen eine, zuerst von Berzelius für den Magnetkies aufgestellte Formel für die wahrscheinlichste; nämlich $5FeS . Fe_2S_3$, entsprechend einer Zusammensetzung von:

60,50 : 39,50.

Dieses berechnete Resultat fällt mit der von H. Rose und Graf Schaffgotsch analytisch ermittelten Zusammensetzung des Magnetkieses von Bodenmais sehr nahe zusammen. Hiermit ist jedoch jeder Zweifel über die chemische Constitution des Magnetkieses noch keineswegs gehoben. Es entspricht nämlich:

	Eisen.	Schwefel.
$6FeS . Fe_2S_3$ einer Zusammensetzung von	60,87	39,13
$5FeS . Fe_2S_3$ » » »	60,50	39,50
$3FeS . Fe_2S_3$ » » »	59,32	40,68.

Schwierig dürfte es also zu unterscheiden seyn, wenn wir uns ausschliefslich an das analytische Resultat halten, ob der Magnetkies von Bodenmais nach der ersten oder zweiten jener Formeln zusammengesetzt ist. Beachtet man dagegen zugleich auch die Wahrscheinlichkeit der Formel, so dürfte es kaum zweifelhaft seyn, dass die erste derselben den Vorzug verdient. Die Magnetkiese von Treseburg, Conghonas do Campo, Fahlun und Sitten nähern sich dagegen in ihrer Mischung mehr oder weniger der dritten Formel. Es erscheint also in Bezug auf die einstweilen vorliegenden Untersuchungen gerechtfertigt, wenn wir annehmen, dass es zwei Arten von Magnetkiesen giebt, denen die Formeln

$6FeS . Fe_2S_3$. . . (a)

$3FeS . Fe_2S_3$. . . (b)

zukommen. Möglicherweise kommen dieselben mitunter gemengt vor, wodurch Annäherungen an eine Zusammensetzung $5FeS . Fe_2S_3$ entstehen können.

Was den Magnetkies von Barèges (2) betrifft, so ist G. Rose der Meinung, dass derselbe ein inniges Gemenge von Magnetkies und Schwefelkies sey. Inzwischen ist es doch nicht aufser Acht zu lassen, dass die von Stromeier gefundene Zusammensetzung dieses Magnetkieses nur sehr wenig von der Formel

$FeS . Fe_2S_3$. . . (c)

abweicht, welche eine procentale Mischung von 56,76 Eisen und 43,24 Schwefel erfordert.

Ist ferner bei der Middleton'schen Analyse des Magnetkieses

von Rajpootanah (9) kein Irrthum vorgefallen, so hat dieses Mineral vielleicht die einfache Formel

$$FeS \quad . \quad . \quad . \quad (d),$$

welche 63,64 Proc. Eisen und 36,36 Proc. Schwefel erfordert.

Es sprechen mancherlei Gründe dafür, dass, wenn diese 4 Arten von Magnetkiesen (a, b, c und d) wirklich alle vorkommen — was natürlich fortgesetzter Untersuchungen zur Bestätigung bedarf — dieselben gleiche Krystallform besitzen. Folgendes Beispiel wird dies erläutern. Die Krystallform des Eisenoxyduls, FeO, kennt man nicht direct; da aber die natürlich vorkommende Talkerde in regulären Octaëdern krystallisirt, so ist es, wegen der Isomorphie von FeO und MgO, keinem Zweifel unterworfen, dass auch das Eisenoxydul eine solche Form besitzt. Der Magneteisenstein, $FeO . Fe_2O_3$, krystallisirt ebenfalls in regulären Octaëdern. Auf dieselbe Weise ist es daher auch möglich, dass FeS und $FeS . Fe_2S_3$ gleich krystallisiren. Dass aber Verbindungen wie

$$FeS . Fe_2S_3$$
$$3FeS . Fe_2S_3$$
$$6FeS . Fe_2S_3$$

gleiche, aber doch annähernd gleiche Krystallform haben, dafür giebt es viele Analogien. Es geschieht dies zufolge eines Gesetzes des polymeren Isomorphismus (s. d.), nach welchem in gewissen Fällen R, 3 R, 6 R n R gleichwerthig sind.

Wird der Magnetkies vor dem Löthrohre im Kolben erhitzt, so verändert er sich nicht. Enthielte er eine Verbindung FeS_2 (Schwefelkies), so würde Schwefel sublimiren. Plattner[1]) erhitzte Magnetkies in Wasserstoffgas; dabei verlor der aus Brasilien (Conghonas do Campo) 4,921 Proc., der von Fahlun 4,717 Proc. Schwefel, während ein Rückstand von Einfach-Schwefeleisen, FeS, blieb. Graf Schaffgotsch[2]) fand, dass sich der Magnetkies durch Glühen an der Luft vollständig in Eisenoxyd umwandelt, dass Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel aus demselben extrahirt, dass Kalilauge ihn aber beim Kochen, unter Zurücklassung von schwarzgrünem FeS, zersetzt. In Chlorwasserstoffsäure löst sich derselbe unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Abscheidung von Schwefel auf. Wie sich in letzterer Beziehung der Magnetkies von Rajpootanah verhält, ist nicht ermittelt. Besteht derselbe aus reinem FeS, so wird sich bei seiner Zersetzung durch Säuren kein Schwefel abscheiden.

Einige Magnetkiese enthalten kleine Quantitäten von Metallen, welche darin das Eisen isomorph vertreten. Dies ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.
Eisen	57,643	56,03
Nickel	3,044	2,80
Kobalt	0,094	—
Mangan . . .	0,223	—
Kupfer	0,447	0,40
Schwefel . . .	38,089	40,46
Gebirgsart. . .	0,460	—
	100,000	99,69.

[1]) Annalen der Physik Bd. XLVII, S. 369. [2]) Ibid Bd. L, S. 533.

(I) Magnetkies von Klefva in Alsheda-Kirchspiel in Smäland, nach Berzelius (Jahresbericht, XXI., S. 182); (II) Magnetkies von Skjärdalen in Modums Kirchspiel, Norwegen, nach Scheerer (Pogg. Ann. Bd. LVIII, S. 318). Bei der ersten Analyse wurde der Schwefel aus dem Verluste, bei der anderen wurde er direct bestimmt. Die kleinen Quantitäten Kupfer rühren wahrscheinlich von etwas eingemengtem Kupferkies her. Ein Magnetkies von ganz ähnlicher Zusammensetzung findet sich ferner am Espedals-See in Guldbrandsdalen, Norwegen, begleitet von Eisennickelkies (s. d.).

Der Magnetkies hat eine hexagonale Krystallform. Scharf ausgebildete Krystalle — gewöhnlich sechsseitige Tafeln — kommen nur an wenigen Fundorten vor. Spaltbar parallel der Basis, in sehr verschiedenem Grade der Deutlichkeit. Farbe: bronçegelb, speisgelb, sich mitunter ins Kupferrothe oder Stahlgraue ziehend; meist tombakbraun angelaufen. Diese Verschiedenheiten in der Farbe und Spaltbarkeit scheinen die gedachte Verschiedenheit der Zusammensetzung zu bestätigen. Metallglänzend; von Flussspathhärte; spec. Gew. = 4,5 — 4,7. Wird vom Magnet gezogen. Einige Magnetkiese sind weniger magnetisch als andere, was ebenfalls von den verschiedenen Mischungs-Verhältnissen der Bestandsheile FeS und Fe_2S_3 herrühren dürfte. Weder FeS noch Fe_2S_3 sind merklich magnetisch, wohl aber ihre Verbindung.

Man findet den Magnetkies theils eingesprengt oder nesterweise in Granit, Diorit, Serpentin, Basalt, Gneus, Chloritschiefer und anderen Gesteinen; theils zu grösseren stock- oder lagerförmigen Massen ausgeschieden; theils auch auf Erzgängen und Erzlagern. Die nickelhaltigen Magnetkiese von Klefva und von Guldbrandsdalen[1]) kommen in so beträchtlicher Menge vor, dass sie bergmännisch gewonnen und auf Nickel benutzt werden. — Auf einigen Freiberger Gruben finden sich grosse sechsseitige Säulen und Tafeln, welche aus einem Aggregat von Schwefelkieskrystallen bestehen, und von denen Breithaupt annimmt, dass es Afterkrystalle nach Magnetkies seyen. — *Th. S.*

Magnetoelektricität s. Magnetismus und elektrische Induction.

Magnetnadel s. Magnetismus.

Magneto-Induction s. Magnetismus.

Magneto-elektrische Maschine s. Magnetismus.

Magnium, syn mit Magnesium.

Majorancampfer, syn. mit Majoranölstearopten, s. d. folg. Art.

Majoranöl ist ein ätherisches Oel, welches durch Destillation des frischen Krauts von *Origanum Majorana* (Familie der Labiaten) mit

[1]) Nyt. Mag. f. Naturvidenskaberne, Bd. IV, S. 369. — Berg- u. Hütten-Zeitung. 1845, S. 801. —

Wasser gewonnen wird. Man erhält 1—2 Procent. Das Oel ist hellgelb und färbt sich mit der Zeit dunkler. Es riecht und schmeckt stark nach der Pflanze, ist leichter als Wasser und verpufft mit Jod. Bei längerem Stehen setzt sich ein Stearopten daraus ab, welches weiſse, harte, geruchlose Krystalle bildet. Diese vertragen eine Hitze von + 112°, ohne zu sublimiren; zu Pulver zerrieben, sublimiren sie aber schon bei + 90°. Sie sind schwerer als Wasser und lösen sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether auf. Auch von Salpetersäure und Schwefelsäure werden sie aufgelöst, von letzterer mit rother Farbe. Mit Salzsäuregas geht das Stearopten eine Verbindung ein, welche sauer reagirt. Ammoniakgas wird nicht davon absorbirt. Nach Mulder hat dies Stearopten die Formel: $C_{14} H_{15} O_5$. Das Atomgewicht, nach der Salzsäureverbindung bestimmt, ist = 1768,3. Die Rechnung giebt 1757,312. *Wp.*

Majoranölstearopten, Majorancampher s. Majoranöl.

Maikäferöl ist ein fettes Oel, welches sich, nach Wittstein, zu etwa 4 Proc. aus den bekannten Maikäfern darstellen lässt. Es hat eine grünlich bräunliche Farbe, ist nur in dünnen Schichten durchsichtig und schmeckt anfangs milde, hernach kratzend. Der Geruch ist unangenehm. Er scheint von etwas ätherischem Oele herzurühren, welches beim Erhitzen der Substanz mit etwas Wasser übergeht. Beim Stehen sondert sich etwas Stearin aus dem Oele ab. Mit ätzenden Alkalien lässt es sich leicht verseifen; die Seifen sind grünlich und haben den unangenehmen Geruch des Oels. Erhitzt man dasselbe im Destillationsapparate, so geht auſser dem oben erwähnten ätherischen Oele ein alkalisch reagirendes Destillat über, welches etwas kohlensaures, salzsaures und ameisensaures Ammoniak enthält. *Wp.*

Makassaröl, so genannt nach dem Königreiche Makassar auf der Insel Celebes, von wo es ausgeführt wird, ist, nach Virey, eine Art Pflanzenbutter von aschgrauer Farbe und ranzigem Geruche, welche bei 25° + 30° schmilzt. Man bemerkt darin kleine, weiſse Körner von Margarinsäure.

Denselben Namen führt ein englisches Geheimmittel, welches zur Beförderung des Haarwuchses gebraucht wird und ursprünglich durch Mischung von einem Pfund Baumöl mit einer Drachme *Ol. origani* bereitet werden soll. Es giebt indess noch eine ganze Reihe anderer Vorschriften zur Bereitung des Makassaröls. Heinke mischt Sonnenblumenöl drei Unzen, Gänsefett, Kammfett, von jedem eine halbe Unze; flüssigen Storax, Eieröl, Thymianöl, Cacaoöl, von jedem zwei Drachmen; Orangenblüthöl, Rosenöl, von jedem eine Drachme; und Perubalsam zehn Gran. Nach Frickhinger wird ein Pfund mit Alkannawurzel roth gefärbtes Mandelöl mit 4 Unzen Jasminöl, 1½ Drachme Rosenöl, 4 Scrupel Cassiaöl, 3 Drachmen Nelkenöl und 6 Drachmen Bergamottöl gemischt. Hassold endlich macht eine Mischung von 4 Unzen reinem, durch Alkanna gefärbtem Baumöl mit 43 Gran Tannin und 24 Gran schwefelsaurem Chinin, welche in etwas Alkohol aufge-

löst werden, und Zimmt- und Citronenöl, von jedem 25 Tropfen, Nelkenöl 20 Tropfen, Bergamottöl 15 Tropfen, Lavendelöl 10 Tropfen.
Wp.

Makwahbutter, syn. mit Galambutter.

Malachit, (von μαλάχη, Malve, in Bezug auf die grüne Farbe des Minerals). Nach den Analysen von Klaproth, Vauquelin nnd Pillips ist der Malachit ein wasserhaltiges kohlensaures Kupferoxyd von der Formel $2\,CuO\,.\,CO_2 + HO$, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von 71,82 Kupferoxyd, 20,00 Kohlensäure und 8,18 Wasser. In einem Kolben erhitzt, schwärzt er sich und giebt Wasser ab. Von Säuren wird er mit Brausen gelöst; wässeriges Ammoniak löst ihn ebenfalls. — Der Malachit kommt nur selten in deutlichen Krystallen (monoklinoëdrischen Säulen) vor; gewöhnlich bildet er faserige oder leichte Massen von Seiden- oder Wachsglanz, smaragd- oder spangrüner Farbe. Spec. Gew. = 3,65 — 4,05. Härte gewöhnlich etwas geringer als Flussspath. — Die meisten Malachite dürften wohl neuerer Bildung seyn, wahrscheinlich Zersetzungsproducte verschiedener Kupfererze, wie gediegen Kupfer, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz u. s. w. In einigen Fällen hat sich der Malachit vielleicht auch aus Kupferlasur gebildet, wie die zu Chessy in Frankreich vorkommenden Pseudomorphosen von Malachit in der Form von Kupferlasur zu beweisen scheinen. Wöhler hat gezeigt, dass eine Auflösung von kohlensaurem Kupferoxyd in kohlensäurehaltigem Wasser mit kohlensaurem Kalk in Berührung gebracht, Malachit absetzt; was über die Bildung derjenigen Malachite Aufschluss geben dürfte, die als Quellenabsätze entstanden sind. — Der Malachit ist ein sehr häufiger Begleiter der geschwefelten Kupfererze. Nur an wenigen Orten jedoch findet er sich in so beträchtlicher Menge, dass man ausschliefslich auf ihn einen Gruben- und Hüttenbetrieb basirt hat. Dies ist wohl hauptsächlich nur zu Chessy und an einigen Orten des Ural der Fall. Wegen seiner leichten Zugutemachung und wegen der Reinheit des aus ihm gewonnenen Kupfers ist der Malachit eines der geschätztesten Kupfererze.
Th. S.

Malakolith, (von μαλακός, weich, und λίϑος, Stein, wegen der geringeren Härte desselben als Feldspath, mit welchem er ehemals verwechselt wurde), Sohlit, Pyrgom, Fassait. Mit allen diesen Namen bezeichnet man eine Varietät des Augit (s. d.), welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als ein Silicat von Kalk- und Talkerde mit mehr oder weniger Eisenoxydul charakterisirt ist.

Häufig ist ein kleiner Theil dieser Basen durch Wasser ersetzt, wovon die geringere Härte solcher Malakolithe herrührt. H. Rose fand den Wassergehalt einiger schwedischen Malakolithe von Sohla gleich 3,11, 4,15, 4,34 und 4,92 Procent (s. Isomorphismus, polymerer).
Th. S.

Malakon, ein dem Zirkon (s. d) nahe stehendes Mineral, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$2(Zr_2O_3\,.\,SiO_3) + HO$$

ausgedrückt werden kann. Die Analyse desselben[1]) ergab nämlich: 31,31 Kieselerde, 63,40 Zirkonerde, 0,41 Eisenoxyd, 0,34 Yttererde, 0,39 Kalkerde, 0,11 Talkerde und 3,03 Wasser. Wird der Malakon zum Glühen erhitzt, so verliert er sein Wasser und zeigt eine schwache Lichterscheinung (s. Mineralien, pyrognomische). Das fein gepulverte Mineral wird nicht durch Salzsäure aufgeschlossen; dagegen wird es, wenn es zuvor geschlämmt wurde, von erhitzter Schwefelsäure allmälig zerlegt. Durch Flusssäure geschieht die Aufschliefsung am schnellsten und vollkommensten. Ist der Malakon aber geglüht worden, so widersteht er der Einwirkung aller dieser Säuren, und kann alsdann nur durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden. — Der Malakon krystallisirt wie der Zirkon in quadratischen Säulen, welche von einer Pyramide zugespitzt sind, deren Winkelverhältnisse von der des Zirkons nur wenig abweichen. Spaltbarkeit mangelt ihm gänzlich; nach allen Richtungen bricht er mehr oder weniger kleinmuschlig. Seine Härte ist kaum gröfser als die des Feldspathes. Farbe: milchweifs; zuweilen gelblich, bräunlich und selbst schwärzlich, spec. Gewicht = 3,895 — 3,910. — Der Malakon wurde zuerst in den mineralienreichen Granitgängen der Insel Hitteröe im südlichen Norwegen aufgefunden[2]); später ist durch Damour[3]) sein Vorkommen auch in Frankreich (Departement de Haute-Vienne) nachgewiesen worden. Die Angaben von Damour und Décloiseaux[4]) über den französischen Malakon stimmen mit den oben angegebenen Eigenschaften des Norwegischen Minerals in allen wesentlichen Punkten überein.

Malaxiren bedeutet soviel als Kneten, besonders bei Pflastern, welche man dadurch gleichförmiger und zum Ausrollen in Stangen geeigneter macht. *Wp.*

Maleinsäure. — Mafursäure (Berzelius), Parafumarsäure, Malealsäure, Brenzäpfelsäure, Brenzvogelbeersäure[5]). Eine Brenzsäure, die sich bei der trockenen Destillation der Aepfelsäure ($2HO . C_8H_4O_8$) bildet, indem diese 2 Aeq. Wasser verliert.

Die Maleinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat ist: $2HO . C_8H_2O_6$.

Diese Brenzsäure ist von Lassaigne 1819 zuerst dargestellt; Vauquelin und auch Braconnot hatten schon früher bemerkt, dass bei der Destillation von Aepfelsäure sich eine neue Säure bilde. Pelouze hat dieselbe zuerst genauer studirt, und später hat Büchner ihre Salze sorgfältiger untersucht.

Regnault hielt die Maleinsäure für identisch mit der Equisetsäure und Aconitsäure, gegen diese Annahme sprach aber die verschiedene Lös-

[1]) Th. Scheerer in Pogg. Ann. Bd. LXII, S. 429.
[2]) Th. Scheerer in Gäa norvegica Hft. II, S. 313.
[3]) Damour in Ann. de Chim. et de Phys., [3] T. XXIV, p. 87.
[4]) Décloiseaux ebendaselbst, p. 94.
[5]) Lassaigne, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XI, p. 93. — Pelouze, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVI, p. 72; Annal. de Chim. et de Pharm., T. XI, S. 263. — Büchner, Annal. der Chemie, Bd. XLIX, S. 57. — Baup, Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XXX, p. 315; Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. LXXVII, S. 293; Journ. für prakt. Chemie, Bd. LII, S. 52.

lichkeit und das verschiedene Verhalten in der Hitze; neuere Versuche haben gezeigt, dass die Maleinsäure sich auch durch ihre Krystallform und dadurch, dass sie ein doppelt- und ein vierfach saures Kalisalz giebt, von der Equisetsäure und der damit identischen Aconitsäure unterscheide (Baup).

Um Maleinsäure darzustellen, wird Aepfelsäure in eine nur bis zu $^1/_4$ gefüllten Retorte schnell bis auf 200⁰ erhitzt; sie zerlegt sich dann fast vollständig in Wasser und Maleinsäure, welche überdestilliren. Wird die Aepfelsäure nur bis auf 150⁰ erhitzt, so zerfällt sie auch in Wasser und Maleinsäure, welche letztere dann aber, ehe sie überdestillirt, sich fast vollständig in die ihr isomere Fumarsäure (s. d. Art.) umsetzt. Erhitzt man die Aepfelsäure schnell bis auf etwa 175⁰, so destillirt ein Theil der entstandenen Maleinsäure über, ein anderer verwandelt sich in Fumarsäure, die zurückbleibt. Es ist daher vortheilhafter, die Aepfelsäure möglichst rasch auf 200⁰ zu erhitzen (Pelouze). Oder man destillirt die Aepfelsäure in einer geräumigen Retorte mit geräumiger Vorlage (Liebig), bis die siedende Säure sich verdickt und trübt. Wird nun aufgehört mit dem Erhitzen, so erstarrt der Rückstand bald zu krystallinischer Fumarsäure, die erst bei stärkerem Erhitzen anfängt, unter Bildung von gefärbten brenzlichen Producten und brennbaren Gasen, sich weiter zu zersetzen (Büchner).

Das bei der Destillation erhaltene wasserhelle saure Destillat giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade Krystalle von reiner Maleinsäure.

Diese Säure krystallisirt in farblosen klaren Blättern oder schiefen rhombischen Säulen mit Octaëderflächen; sie ist in ungefähr einem gleichen Gewicht Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich; wird diese Lösung bei niederer Temperatur verdampft, so efflorescirt die Säure in blumenkohlähnlichen Massen. Die Lösung röthet Lackmus, sie schmeckt sehr sauer, hat dabei aber einen kratzenden, widerlich metallischen Nachgeschmack.

Sie löst sich auch leicht in Alkohol und Aether. Die Maleinsäure schmilzt bei ungefähr 130⁰; wird sie längere Zeit bei einer Temperatur von 130⁰—140⁰ erhalten, besonders in einem engen hohen Gefäſse, wo das sich bildende Wasser immer zurückflieſst, so verwandelt sich die ganze Masse allmälig in einen krystallischen Brei von Fumarsäure, welche mit der Maleinsäure isomer ist. Wird die Maleinsäure aber in einer Retorte mit stark geneigtem Halse auf 160⁰ erhitzt, so wird sie zerlegt. Zuerst geht Wasser fort mit etwas Maleinsäure, und wenn man alsdann, sobald sich kein Wasser mehr bildet, den Rückstand auf 176⁰ erhitzt, so destillirt auch die sogenannte wasserfreie Maleinsäure, Fumaranhydrid (Gmelin) oder Maleid (Gerhardt) über, während wenig Fumarsäure in der Retorte bleibt. Steigt aber die Temperatur bei der Darstellung über 176⁰, so zerfällt dieser Körper unter Bildung von brenzlichen Producten und Zurücklassung von Kohle. Die wasserfreie Maleinsäure ist wenig untersucht, sie schmilzt bei 57⁰, lässt sich bei 176⁰ fast unverändert überdestilliren, und dadurch von beigemengtem Maleinsäurehydrat, das zuerst übergeht, trennen. Der wasserfreie Körper zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerflieſst; er geht dabei in wasserhaltige Säure über, ob in Maleinsäurehydrat oder in das isomere Fumarsäurehydrat, ist noch nicht ermittelt

(Gmelin). Vielleicht geht auch bei seiner Darstellung die Maleinsäure zuerst in Fumarsäure über (Gmelin). *Fe.*

Maleinsaure Salze. Die Maleinsäure ist eine zweibasische Säure (Büchner), sie bildet zwei Reihen Salze. Die zweibasisch maleinsauren oder die neutralen Salze von Blei, Kupfer und Silber sind in Wasser unlöslich; die übrigen Salze werden vom Wasser gelöst; die einbasischen oder sauren sind meist leichter löslich als die zweibasischen, nur bei den maleinsauren Alkalien ist das Gegentheil der Fall. Viele zweibasische maleinsaure Salze enthalten noch Wasser, welches bei 100⁰ nicht fortgeht; ob dasselbe durch andere maleinsaure Salze vertreten werden kann, ist nicht untersucht. Auch die Alkaloide verbinden sich mit der Maleinsäure. Die maleinsauren Salze sind von Büchner untersucht und beschrieben.

Maleinsaures Ammoniak. Wird die mit Ammoniak übersättigte wässrige Säure unter einer Glocke in einer Ammoniakatmosphäre verdampft, so bleibt das neutrale Salz als eine krystallinische Gallerte zurück. Es fällt auch aus der concentrirten wässerigen Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol als krystallinisches Pulver nieder und kann durch wiederholtes Uebergiefsen mit absolutem Weingeist und Abpressen zwischen Papier trocken erhalten werden. Das Salz wird jedoch an der Luft augenblicklich wieder klebrig und zerfliefst schnell, es ist in einem höheren Grade hygroskopisch als die meisten anderen Salze.

Saures maleinsaures Ammoniak, $\left.\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_6$. Wird eine Lösung des neutralen Salzes mit so viel Säure versetzt, als es schon enthält, so krystallisirt beim Abdampfen in gelinder Wärme das saure Salz aus der concentrirten Lösung in tafelförmigen Blättchen. Das lufttrockene Salz verändert bei 100⁰ sein Gewicht nicht, es ist nicht hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung wird selbst durch Kochen nicht zersetzt. Es ist unlöslich in Weingeist.

Maleinsaurer Baryt, neutraler. $2BaO.C_8H_2O_6 + 2HO$. Dieses neutrale Salz entsteht, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Maleinsäure mit kohlensaurem Baryt kocht und die kochende Lösung filtrirt, es krystallisirt gröfstentheils beim Erkalten. Man erhält es auch als krystallinischen Niederschlag, wenn man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt, wovon ein Ueberschuss bleiben muss, concentrirte Maleinsäurelösung setzt; saurer maleinsaurer Baryt bleibt gelöst, während das neutrale Salz sich krystallinisch abscheidet. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser; es krystallisirt beim Erkalten der siedenden Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Essigsäure oder Maleinsäure; es verliert bei 100⁰ 2 Aequivalent Krystallwasser.

Der saure maleinsaure Baryt, $\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}.C_8H_2O_6 + 5HO$ wird erhalten durch Auflösen von neutralem Salz in Maleinsäure. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das saure Salz aus der ziemlich concentrirten Flüssigkeit in kleinen undeutlichen Krystallen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es verliert bei 100⁰ 5 Aequivalent Krystallwasser.

Neutrales maleinsaures Bleioxyd, $2PbO.C_8H_2O_6+6HO$.

Wird essigsaures Blei mit Maleinsäure oder einem löslichen maleinsauren Salz versetzt, so bildet sich zuerst ein käseartiger Niederschlag, der beim ruhigen Stehen in der Flüssigkeit sich in glimmerartige Blättchen verwandelt. Wurden die Lösungen von Bleisalz und maleinsaurem Salz sehr concentrirt gemengt, so bildet sich ein mehr kleisterartiger Niederschlag, der für sich langsam, bei Zusatz von Wasser schneller krystallinisch wird. Das Salz ist in Salpetersäure leicht, in Essigsäure nicht löslich. Bei 100° verliert es die ersten $^2/_3$ des Krystallwassers rasch, das letzte $^1/_3$ langsam.

Maleinsaures Eisenoxyd. Essigsaures Eisenoxyd wird weder von freier Maleinsäure, noch von maleinsaurem Alkali gefällt. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich nur in geringer Menge in Maleinsäure, beim Abdampfen der Lösung bleibt eine braunrothe schmierige Substanz.

Maleinsaures Kali, $2KO . C_8H_2O_6$, bildet sich beim Sättigen von Maleinsäure mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt selbst aus der syrupdicken Lösung schwierig; man fällt daher die concentrirte wässerige Lösung mit absolutem Alkohol, worauf sich ein krystallinisches Pulver abscheidet, welches abgepresst und durch wiederholtes Uebergiefsen mit absolutem Alkohol trocken erhalten wird. Das Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, es löst sich leicht in Wasser. Das lufttrockene Salz enthält kein Wasser mehr.

Wird die Lösung von neutralem Kalisalz mit der nöthigen Menge Maleinsäure versetzt, so scheiden sich aus der ziemlich concentrirten Flüssigkeit nach einiger Zeit kleine Krystalle von doppelt maleinsaurem Kali aus, $= \left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6 + HO$. Diese Krystalle röthen Lackmus, sie lösen sich in Wasser, nicht in Alkohol, bei 100° verlieren sie kein Wasser.

Aufser dem doppelt-sauren giebt es noch ein vierfach-maleinsaures Kali (Baup).

Ein Doppelsalz von Maleinsäure mit Kali und Ammoniak ist bis jetzt nicht dargestellt.

Maleinsaurer Kalk, $2CaO . C_8H_2O_6 + 2HO$. Man sättigt eine kochende Lösung von Maleinsäure mit kohlensaurem Kalk und dampft das Filtrat in gelinder Wärme ein, wobei es sich in krystallinischen Rinden ausscheidet. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es verliert bei 100° kein Wasser.

Wird die Lösung von neutralem Kalksalz mit freier Maleinsäure versetzt und stark concentrirt, so krystallisirt ein saures Salz in langen rhombischen Prismen: $\left.\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6 + 5HO$. Dieses Salz reagirt sauer, es ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; die Krystalle sind luftbeständig, bei 100° geben sie aber 5 Aequivalent Wasser ab.

Maleinsaures Kupferoxyd, $2CuO . C_8H_2O_6 + 2HO$, erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit freier Maleinsäure versetzt und bei gelinder Wärme verdunstet wird, wobei Essigsäure entweicht und das neue Kupfersalz sich abscheidet. — Beim Erhitzen von kohlensaurem Kupferoxyd mit freier Maleinsäure löst sich etwas maleinsaures Kupferoxyd auf und wird durch Abdampfen der Lösung erhalten, ein anderer Theil des Salzes bleibt,

gemengt mit kohlensaurem Kupferoxyd, im Rückstand und kann von diesem durch Essigsäure getrennt werden. Das schön hellblaue Salz ist selbst in kochendem Wasser oder in heifser Essigsäure schwer löslich, löst sich aber leicht in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe; aus dieser Lösung fällt Alkohol maleinsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $2\,CuO . C_8H_2O_6 + 2\,NH_3 + 4\,HO$, als ein dunkelblaues, schwach ins Röthliche gehende Krystallmehl. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, diese Lösung verliert selbst beim Kochen kein Ammoniak.

Maleinsaure Magnesia, $2\,MgO . C_8H_2O_6 + 8\,HO$. Wird eine gesättigte Lösung von kohlensaurer Magnesia in Maleinsäure stark concentrirt, so scheiden sich kaum einige Spuren Salz ab; beim Abdampfen zur Trockne bleibt das Salz als eine poröse, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse zurück. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird das Salz durch absoluten Alkohol als ein krystallinisches Mehl gefällt, worauf man es noch einige Mal mit absolutem Alkohol übergiesst, um es ganz trocken zu erhalten. Das Salz ist weifs, voluminös, nicht hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser.

Durch Verdampfen einer Lösung des neutralen Salzes in wässeriger Maleinsäure wird saure maleinsaure Magnesia: $MgO . C_8H_2O_6 + 7\,HO$, in mikroskopischen, durchsichtigen, rhombischen Säulen erhalten, die dem Bittersalz ähnlich schmecken, sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Das Salz soll, bei 100° getrocknet, alle 7 Wasseräquivalente verlieren, und scheint demnach kein basisches Wasser zu enthalten (Büchner).

Maleinsaures Natron, $2\,NaO . C_8H_2O_6 + HO$. Durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlensaurem Natron in der Wärme und Abdampfen erhält man eine gallertartige Masse, aus wenigen voluminösen Krystallen, bestehend, welche die Mutterlauge eingeschlossen enthalten. Durch Behandeln der Gallerte mit Alkohol, worin das Natronsalz unlöslich ist, kann man es wie das Kalisalz trocken erhalten. Es ist dann ein körniges krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, aber nicht hygroskopisch. Bei 100° getrocknet enthält es noch 1 Aequivalent Wasser. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von maleinsaurem Natron in Maleinsäure erhält man rhombische Säulen von saurem maleinsaurem Natron: $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6 + 7\,HO$. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, es fällt daher nieder, wenn eine nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Salzes mit Maleinsäure oder Essigsäure versetzt wird. Die Krystalle verlieren bei 100° 7 Aequivalent Krystallwasser.

Ein Doppelsalz von Maleinsäure mit Natron und Ammoniak ist bis jetzt nicht dargestellt.

Maleinsaures Natron-Kali, $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\} . C_8H_2O_6 + 2\,HO$. Man sättigt reines saures maleinsaures Natron genau mit kohlensaurem Kali, dampft die Lösung ein und scheidet das Salz durch Zusatz von absolutem Alkohol aus. Man erhält so ein weifses krystallinisches Pulver, das an der Luft zerfliefst; die Lösung hinterlässt beim Abdampfen über Schwefelsäure eine klebrige gummiartige Masse. Bei 100° giebt das Salz 2 Aeq. Wasser ab.

Durch Sättigen von saurem maleinsaurem Natron mit kohlensaurem

Kalk erhält man ein in feinen irisirenden Nadeln krystallisirendes Salz, welches ein Gemenge von neutralem Natronsalz und Kalksalz in wechselndem Verhältniss ist.

Maleinsaures Nickeloxydul, $2\,NiO\,.\,C_8H_2O_6 + 2\,HO$. Durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Eindampfen das Salz in kleinen apfelgrünen Krystallen sich abscheidet. Das Salz ist löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol, bei 100° getrocknet behält es 2 Aeq. Wasser zurück.

Maleinsaures Quecksilberoxydul wird durch die freie Säure aus salpetersaurem Quecksilberoxydul in weifsen Flocken gefällt (Lassaigne, Braconnot).

Maleinsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_8H_2O_6$. Dieses Salz fällt als ein weifser Niederschlag, der sich in einigen Stunden in stark glänzende Krystalle verwandelt, wenn salpetersaures Silberoxyd mit maleinsaurem Alkali versetzt wird. Beim Erwärmen zersetzt das trockene Salz sich unter schwacher Verpuffung.

Wird salpetersaures Silberoxyd in Lösung mit freier Maleinsäure versetzt, und die Flüssigkeit langsam verdampft, so scheidet sich saures maleinsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_2O_6$ in feinen weifsen glänzenden Nadeln ab.

Maleinsaurer Strontian, $2\,SrO\,.\,C_8H_2O_6 + 2\,HO + 8\,HO$. Das Salz wird durch Sättigen von Maleinsäure mit kohlensaurem Strontian dargestellt, beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in feinen seidenartig glänzenden Krystallen ab. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Bei 100° getrocknet hält es noch 2 Aeq. Wasser zurück.

Wird das neutrale Salz mit freier Maleinsäure versetzt, und die Lösung verdampft, so werden sehr leicht wasserhelle rectanguläre Säulen von saurem maleinsaurem Strontian: $\left.\begin{matrix}SrO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_2O_6 + 8\,HO$ erhalten. Dieses Salz reagirt sauer, es löst sich nicht in Alkohol; bei 100° verliert es 8 Aeq. Wasser.

Maleinsaures Zinkoxyd, $2\,ZnO\,.\,C_8H_2O_6 + 4\,HO$. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd und Abdampfen in gelinder Wärme erhält man das Salz in Form gallertartiger Flocken, die unter dem Mikroskop sich krystallinisch zeigen, und durch Stehen in der Flüssigkeit vollkommen krystallinisch werden. Wird die Salzlösung siedend eingedampft, so scheidet sich das Salz in Krusten ab. Diese sind neutral, leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. *Fe.*

Maloil s. Aepfelöl, Supplement.

Malergold. Gewöhnlich pflegt man mit diesem Namen das Gold zu bezeichnen, welches der Art präparirt ist, dass es sich zum Vergolden und Einbrennen auf Porcellan und Glas eignet. Bisweilen versteht man aber auch die sonst wohl Muschelgold, *or en coquille, or en chaup, shell gold,* ächtes und unächtes, genannten Präparate. Sie werden erhalten durch Zerreiben der mit Honig gemengten Abfälle, *déchet,* beim Gold- und Silberschlagen (s. Goldschaum, Bd. III, S. 670). Reibt man, ehe der Honig mit allen Theilen des Metalls in Berührung gekommen ist, und sie überzogen hat, so ballen sie sich zusammen und

lassen sich nicht mehr vertheilen. Nachdem eine genügende Zerreifsung der feinen Metallplättchen durch das Reiben auf einer mattgeschliffenen Glasplatte bewirkt worden ist, so dass sie in ganz feines Pulver verwandelt sind, wäscht man den Honig mit Wasser aus, setzt etwas Auflösung von arabischem Gummi hinzu, trägt den Goldbrei in kleine Muscheln und lässt trocknen. Ganz ebenso wird das ächte Malersilber (Muschelsilber) aus dem Abfall der dünnen Silberplättchen dargestellt. Aus unächtem Blattgold und Blattsilber (s. Supplement) bereitet man das unächte Malergold und Silber. Dies Pulver wird auch bisweilen Bronze genannt. Was die Bereitung des Malergoldes für Porcellan betrifft, s. Goldchlorid, Bd. III, S. 656. *V.*

Malersilber. Ueber die Darstellung des bisweilen Malersilber genannten ächten und unächten Muschelsilbers vergl. man den vorhergehend. Art. Zum Zwecke der Versilberung von Glas und Porcellan pflegt man neutrale salpetersaure Silberlösung mit einer concentrirten kohlensauren Ammoniaklösung zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht. Man erhält unter Entwickelung eines Theiles der Kohlensäure das meiste Silber als basisch kohlensaures Silberoxyd von kanariengelber Farbe, aber ein Theil desselben bleibt in dem entstandenen Ammoniaksalze gelöst; wendet man einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak an, so löst dieses viel Silber auf. Es ist daher schon aus diesem Grunde vorzuziehen, einen kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit zu lassen. Ueberdies ist es für den Maler wünschenswerth, ein Präparat von dunkler Farbe zu erhalten, damit er die Striche auf dem Porcellan besser erkennt. Man lässt den Niederschlag sich fest absetzen, schüttet die Flüssigkeit ab, giefst etwas Gallussäurelösung oder auch nur eine filtrirte Abkochung von Galläpfeln darauf, rührt um, lässt wieder absetzen und setzt den auf einer Glasplatte vertheilten Niederschlag einige Zeit dem Lichte aus. War bei der Fällung ein Ueberschuss an salpetersaurem Silber geblieben, so wird er rasch dunkel grauschwarz. Man wäscht ihn nun mehrmals mit kaltem destillirten Wasser aus, versetzt ihn beim Zerreiben auf der Glasplatte mit höchst fein zerriebenem, basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, 1 Thl. auf je 10 Thle. des Silberniederschlages, und trocknet ihn an der Luft vollständig. Beim Gebrauch wird er mit an der Luft dick gewordenen Terpenthinöl angerieben und mit dem Pinsel aufgetragen. Nach vollständigem Trocknen setzt man die Gegenstände in einer Muffel der passenden Glühhitze aus, wobei Sauerstoff und Kohlensäure des Silbers entweichen und dieses durch das Wismuthoxyd an die Glasur festschmilzt. Es bildet eine mattweifse Decke, die durch den Polirstahl sehr hohen Glanz annimmt.

Da das Silber durch Schwefelwasserstoff leicht schwarz anläuft, so wird in neuerer Zeit oft Platinsalmiak, von Manchen auch Platinmohr statt des Silbers auf das Porcellan gebrannt. Die Farbe ist nie so schön, wie die des Silbers, die Verzierungen behalten aber ihren Glanz und laufen nicht an.

Die von dem Silberniederschlag abgegossenen Flüssigkeiten werden gesammelt und durch Zusatz überschüssiger Salzsäure das Silber als Chlorsilber gefällt, reducirt und bei folgenden Operationen nach der Lösung in Salpetersäure wieder benutzt. *V.*

Maltha, *μάλθα*, ist eine Mischung von Pech und Wachs. Auch wird der Asphalt so genannt. *Wp.*

Malz (*malt*) nennt man das Getreide, welches durch Keimen für die Bierbrauerei und Branntweinbrennerei und die damit verwandten Anwendungen vorbereitet ist. Das ungekeimte Getreide besitzt nämlich nur in sehr schwachem Grade die Fähigkeit, seinen Stärkegehalt in Zucker zu verwandeln; diese Fähigkeit wird aber durch das Keimen sehr beträchtlich entwickelt und sie ist es, welche das Malz wesentlich von der ungekeimten Frucht unterscheidet. Zum Malzen wendet man in einigen Fällen Weizen, Roggen und Hafer an, giebt aber in der Regel der Gerste den Vorzug, weil das Gerstenmalz die zuckerbildende Kraft in noch höherem Grade erlangt, als das Malz der andern Getreidearten.

Jeder Samen besteht aus verschiedenen Organen, welche zusammengenommen den Zwecken der Fortpflanzung dienen. Bei den Samen der Getreidearten, welche zu den Monokotyledonen gehören, sind es im Wesentlichen folgende: 1) Die häutige Samenhülle; entweder die lederartige Samenhaut allein, wie bei dem Weizen, Roggen etc., oder mit den stehen gebliebenen Spelzen, der strohigen Hülse zugleich, wie bei der Gerste; 2) der Eiweifskörper, welcher 3) mit dem Keim den mehligen Kern ausmacht. Der Keim liegt nicht in dem Mittelpunkte, sondern nach der Aufsenfläche und der Spitze des Korns zu; er besteht aus dem Würzelchen (*radicula*), welches sich zuerst entwickelt und aus dem Blattfederchen (*plumula*), welches etwas später hervortritt und den künftigen Halm bildet. Das Würzelchen muss sich auf eine gewisse Stufe entwickelt haben, bevor es die Fähigkeit erlangt, aus dem Boden Nahrung aufzunehmen und dem Blattfederchen zuzuführen. Die Natur hat nun für die Ernährung des Blattfederchens in der Zwischenzeit Sorge getragen und in dem Eiweifskörper, d. h. in dem Mehlkern hinreichend Nahrungsstoff aufgehäuft. Dieser Nahrungsstoff ist jedoch in seiner Vorrathskammer, um ihn vom Reifen an bis zum Keimen gegen die äufseren Einflüsse zu erhalten, gröfstentheils in einem dichten und unlöslichen Zustande niedergelegt. Der sich entwickelnde Keim vermag aber, wie die Pflanzen überhaupt, nur aufgelöste Stoffe aufzunehmen; er kann mithin von dem gebotenen Vorrath nur unter der Bedingung Gebrauch machen, dass dessen Bestandtheile zu diesem Zeitpunkte in lösliche verwandelt sind. Mit dem Erwachen des Keims wird daher das Samenkorn mit Einmal die Werkstätte chemischer Kräfte von der eingreifendsten Wirkung, deren Sitz wesentlich in dem Kleber des Korns zu suchen ist. Die löslichen Theile des Klebers vermehren sich und mit ihnen die Fähigkeit, den Stärkegehalt ebenfalls in einen löslichen Körper, in Zucker umzuwandeln. Hier ist der Punkt, wo sich die Zwecke der Natur und der Kunst begegnen. Das Wesen des Malzens besteht nämlich in der Erweckung jener Fähigkeit vermittelst des Keimens, welches jedoch in dem Augenblicke unterbrochen werden muss, wo der Keim durch seine weitere Entwickelung diese Fähigkeit nicht mehr vermehren, sondern vermittelst derselben lediglich die nutzbaren Producte aufzehren würde. Die Bedingungen des Keimens sind im Allgemeinen diejenigen, welche der Boden dem ausgesäeten Korn zur Zeit des Aufgehens bietet, nämlich: 1) vollständige Sättigung des Korns

mit Feuchtigkeit; Trockenheit, so wie eigentliche Ueberschwemmung des Korns mit Wasser hindern Beide das Keimen. 2) Zutritt der atmosphärischen Luft zu dem Samen; in luftleerem Raume in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure entwickelt sich der Keim nur unvollständig und stirbt frühzeitig ab; denn der keimende Samen nimmt, wie Saussure gezeigt hat, Sauerstoff auf und verwandelt diesen in ein gleiches Volumen Kohlensäure. 3) Eine gewisse Temperatur, welche einige Grade über dem Frostpunkt seyn muss und höchstens bis zu etwa 40° C. gehen darf. 4) Abhaltung des Lichts; das Licht ist zwar nicht absolut nachtheilig, doch will man gefunden haben, dass die Entwickelung des Keims in der Dunkelheit, oder wenigstens im Schatten, leichter von Statten geht.

Die Gewinnung des Malzes zerfällt in das Einquellen und Wachsenlassen, was die Entwickelung des Keims bis auf den erforderlichen Grad bezweckt, in das Trocknen und Darren, wodurch der Keimprocess alsdann unterbrochen wird, und in das Reinigen des Malzes. Das Verfahren ist für Weizen, Roggen und Hafer in einigen Punkten von demjenigen verschieden, welches bei der Gerste in Anwendung kommt und hier zunächst beschrieben werden soll.

Bei der Auswahl der Gerste sind sehr verschiedene Umstände in Betracht zu ziehen. Die Gerste enthält in Bezug auf die verschiedenen Anwendungen des Malzes niemals zu wenig Kleber, sie wird dagegen, was die Hauptsache ist, um so mehr Zucker liefern, je höher der Stärkegehalt ist. Daher ist die Ernte von trockenen und warmen Jahrgängen und Lagen, so wie von einem nicht zu fetten und nicht zu stark gedüngten Boden vorzuziehen. Unter den gewöhnlichen Umständen der Aufbewahrung verliert ein Theil der Körner mit der Zeit seine Keimkraft; man verwendet daher nicht gern Gerste, die älter als zwei bis drei Jahre ist. Es ist eine weitere Erfahrung, dass ältere trocknere Frucht längere Zeit zum Keimen bedarf, als frische oder feuchtere Frucht, und ergiebt sich daraus die weitere Regel, darauf zu halten, dass die zu gleicher Zeit in Arbeit genommene Frucht von möglichst gleicher Beschaffenheit ist, weil durch das Gegentheil leicht störende Ungleichheiten im Verlaufe der Operationen eintreten. Wie sich von selbst versteht, ist auch die Reinheit der Frucht gehörig zu beachten, weil nicht alle fremden Beimischungen durch das Malzen beseitigt werden. Dazu kommen noch äufsere Rücksichten, welche mit der Besteuerung der geistigen Getränke zusammenhängen und von dem Verhältniss des Gewichtes der Gerste zu dem landesüblichen Fruchtmaafs (Malter, Scheffel etc.) bedingt sind.

Das Einquellen oder Einweichen hat zunächst den Zweck, der Gerste zum Einsaugen der nöthigen Feuchtigkeit Gelegenheit zu geben. Man bedient sich dazu entweder eines hölzernen Bottichs, des Quellbottichs, oder eines steinernen Behälters, des Malzsteins. Sie sind am Boden mit einem Abzugsrohr mit Hahn versehen, dessen innere Mündung mit einer kupfernen Seihe bedeckt ist. In gut eingerichteten Etablissements ist der Behälter so aufgestellt, dass die Gerste von oben mittelst eines hölzernen Canals unmittelbur aus dem Speicher eingetragen werden, und dass sie nach dem Quellen und Ablassen des Wassers vermittelst einer Klappe im Boden direct auf den Keimplatz gebracht werden kann. Was die Menge der einzutragenden Gerste betrifft, so ist

zu berücksichtigen, dass diese durch das Quellen um 20 bis 25 Proc. ihres Volums aufschwillt und dass sie während der ganzen Dauer der Operation stets einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt seyn muss. Man bringt zuerst etwa die Hälfte des Wassers in den Behälter und hierauf die ganze Quantität Frucht nach und nach, aber unter fleifsigem Umrühren hinzu und ergänzt dann den Wasserstand auf die erforderliche Höhe. Es findet zunächst eine Abscheidung der tauben und beschädigten Körner von den gesunden statt. Die letzteren sinken nämlich, wenn sie gehörig benetzt sind, was nach einigen Stunden der Fall ist, zu Boden, während die ersteren an der Oberfläche bleiben und so abgeschöpft werden können. Das Wasser durchdringt allmälig die Substanz der Körner, erweicht und schwellt diese auf, und löst einen Theil besonders aus der strohigen Fruchthülle auf. Das Weichwasser nimmt davon eine braungelbe Farbe, einen strohigen Geruch und Geschmack an, schäumt dann leicht und wird mit der Zeit übelriechend und sauer. Diese Veränderung würde auf die Güte des Malzes nachtheilig zurückwirken, wenn man ihr nicht durch häufiges Wechseln des Weichwassers zuvorkäme. Dies muss jedenfalls so lange geschehen, als sich das Weichwasser noch färbt, wenigstens einmal täglich. — Sobald die Quellreife eingetreten ist, zieht man das Weichwasser ab, lässt die Gerste jedoch noch einige Stunden zum Abtrocknen im Quellbehälter und bringt sie dann sogleich auf die Malztenne. Man erkennt die Quellreife an gewissen empyrischen Kennzeichen. Ein quellreifes Korn muss sich, mit den Spitzen zwischen Daumen und Zeigefinger genommen, ohne grofse Schwierigkeit zerdrücken lassen, wobei es sich nach der Länge spaltet. Widersteht es dem Zusammenstauchen, so ist es nicht hinreichend, erscheint der ausgedrückte Mehlkern milchicht, so ist es zu stark geweicht. Ein anderes Zeichen der Quellreife ist, dass das Korn auf einem Brett einen Strich giebt wie Kreide, und dass es die Hülse leicht vom Kern gehen lässt. Die Quelldauer hängt von der speciellen Beschaffenheit der Gerste, besonders von ihrem Feuchtigkeitsgehalt und von der Temperatur ab, und lässt sich deshalb nicht vorher bestimmen. Sie kann einen, auch mehrere Tage, soll aber nie mehr als fünf Tage betragen. Es ist darum gut, die Temperatur des Wassers im Winter durch künstliche Erwärmung auf 10 — 12° C. zu bringen. Die Gerste verliert beim Einquellen 1 — 2 Proc. ihres ursprünglichen Gewichtes, saugt aber dagegen etwa ihr halbes Gewicht Wasser auf; sie nimmt dabei einen an den des Obstes erinnernden Geruch an.

Es kann nicht geleugnet werden, dass der Gerste beim Einquellen etwas von ihren nutzbaren Bestandtheilen entzogen wird, was jedoch nicht von besonderem Belang seyn dürfte. Um dem zu begegnen, hat Balling vorgeschlagen, das Getreide nur so lange in dem Quellbottich zu lassen, als die Beseitigung der Unreinigkeiten und des gefärbten Extractivstoffes erfordert, um es dann in diesem mehr gewaschenen als geweichten Zustande auf die Malztenne zu bringen. Dort soll es schliefslich durch Besprengen mit der Giefskanne und fleifsiges Umschaufeln vollständig und gleichförmig mit Wasser gesättigt werden.

Das Keimen oder Wachsen. In dem keimenden Samen wird die Stärke nicht auf einmal in Zucker verwandelt, sondern allmälig und in gleichem Schritt mit der Entwickelung und dem Nahrungsbedürfniss des jungen Pflänzchens; es wird während des Keimens neben einander

gebildeter Zucker verzehrt und neuer Zucker gebildet. Es würde daher gegen den Vortheil seyn, dem Keim eine weitere Entwickelung zu gönnen als gerade bis zu dem Punkte, wo die zuckerbildende Kraft des Kerns in dem gehörigen Grad entfaltet ist, ohne dass zugleich eine zu beträchtliche Verzehrung des Zuckers stattgefunden hat, das ist kurze Zeit nach der beginnenden Entwickelung des Blattfederchens. Denn mit der Tödtung des Keims erlischt die zuckerbildende Kraft nicht, sie kann vielmehr jetzt ohne die störende Dazwischenkunft desselben ausgebeutet werden. Aus diesen Gründen und um das Keimen rechtzeitig unterbrechen zu können, muss sich der Malzer einen ungeschmälerten Einfluss auf den Gang desselben zu erhalten wissen. Dieser Gang hängt aber vorzugsweise von der Temperatur ab, und das Geschäft während des Keimens ist im Grunde nichts, als eine fortwährende Ueberwachung und Leitung der Temperatur und gilt insofern als allgemeine Regel, die Keimentwickelung langsam, d. h. bei sehr gemäfsigter Temperatur zu betreiben. Nach der Erfahrung kann man bis auf 12—15° herabgehen; als höchste Gränze kann etwa 30° C. angenommen werden. Welche Temperatur man als die beste einhalten soll, darüber herrschen in der Praxis sehr abweichende Ansichten; in England hält man 16—17° C., in Baiern 25° C. für die richtige Temperatur, und die meisten Malzer haben darüber gar keine bestimmte Ansicht, weil sie sich nicht nach dem Thermometer, sondern nach dem Gefühl richten. Neben der Witterung und Jahreszeit hat zunächst die Lage und Einrichtung des Locals den meisten Einfluss. Das Local, die Malztenne oder der Wachskeller genannt, muss zwei Anforderungen entsprechen; sie soll möglichste Unabhängigkeit von der äufseren Temperatur gewähren und zu gleicher Zeit einen hohen Grad von Reinlichkeit möglich machen. Aus dem ersten Grunde legt man sie am liebsten nach Art der Keller an, d. h. unter den Boden versenkt mit dicken Mauern, gewölbter Decke und nicht zu grofsen Fensteröffnungen zum Lüften. Sind sie über der Erde angelegt, so sucht man sie wenigstens durch die Umgebung so viel als thunlich gegen Temperaturwechsel zu schützen. Aus dem zweiten Grunde muss der Boden mit Steinen oder Steinplatten belegt und diese dicht verkittet seyn, so dass der Fufsboden leicht geschwenkt werden kann und in den Ritzen des Pflasters keine Körner zurückbleiben, welche faulen und das Malz verderben würden. Auch ist es gut, die Seitenwände 1—2 Fufs hoch mit Steinplatten zu verkleiden. Nur durch die gewissenhafteste Reinlichkeit wird es möglich, Schimmel, dumpfigen oder faulen Geruch zu verhüten, welche stets der Güte des Malzes nachtheilig sind. Da sich an den Wänden viel Feuchtigkeit verdichtet, so ist es endlich zweckmäfsig, dieselbe in der Weise abzuleiten, dass sie nicht an einzelnen Stellen in das Malz herabrinnt.

Das Keimen wird dadurch in Gang gebracht, dass man die gequellte Frucht in einer gleichmäfsigen Lage auf dem Boden der Malztenne ausbreitet; die Wärme, welche jedes einzelne Korn entwickelt, bewirkt so eine Temperatur-Erhöhung der ganzen Masse und dadurch die Enfaltung des Keims. Wenn die gequellte Frucht der Luft eine grofse Oberfläche bietet, so wird diese Wärme rascher zerstreut und eine geringere Temperatur-Erhöhung eintreten; sie wird gröfser seyn, wenn das Gegentheil stattfindet. Der Malzer regulirt die Temperatur nun einfach dadurch, dass er die keimende Frucht ausbreitet, wenn er

die Temperatur zu hoch, dass er die Frucht zusammenschaufelt, wenn er sie zu niedrig findet. Dieses Umschaufeln ist um so nothwendiger, weil die Körner sich in dem Malzhaufen unter Umständen befinden, welche die Keimentwickelung sehr ungleich begünstigen. Die Körner im Innern würden ohne die Dazwischenkunft des Malzers schon längst ausgewachsen seyn, bis diejenigen am Boden und an der Oberfläche zu keimen beginnen.

Der Malzer beginnt damit, dass er die gequellte Gerste zu einem 4—5 Zoll hohen Haufen, Beet oder Malzscheibe genannt, ausbreitet und alle 5—8 Stunden umschaufelt, bis die Oberfläche abgetrocknet erscheint. Während dessen hat sich der Keim bereits gehoben, er erscheint anfangs als weifser Punkt, aus dem alsbald mehrere Würzelchen hervorbrechen. Man hält den Haufen durch wiederholtes Umschaufeln so lange kühl, bis die Körner möglichst gleichförmig diese Erscheinung zeigen. Erst zu diesem Zeitpunkte steigert man die Temperatur durch Zusammensetzen des Beetes, d. h. dadurch, dass man den Haufen bei dem letzten Wenden etwa fufsdick macht und längere Zeit in Ruhe lässt. Nach 24—36 Stunden ist alsdann eine lebhafte Temperatur-Erhöhung bemerklich, welche auf 5—8° C. über die der Umgebung steigt. Der Haufe dunstet stark Feuchtigkeit aus, welche sich in der oberen Lage verdichtet und diese durchnässt. Steckt man die Hand in den Haufen, so empfindet man eine feuchte Wärme. Man nennt diese Erscheinung den Schweifs oder das Schwitzen, und legt darauf einen besonderen Werth, indem man glaubt, dass dem Malze besonders dadurch der Geschmack nach rohem Getreide genommen werde. Das Schwitzen erfolgt indessen zunächst nur in der mittleren, nicht aber in der obersten und in der unteren Lage, wo die Abkühlung zu stark ist. Um alle Theile des Haufens gleichmäfsig seinem Einfluss auszusetzen, ist es nöthig ihn umzuschaufeln, was in der Weise ausgeführt wird, dass die mittlere Lage nunmehr auf die Oberfläche und den Boden vertheilt wird, dagegen die obere und untere Lage zusammengenommen die Mitte bilden; eben so bringt man dasjenige Malz, welches vorher den Rand des Haufens bildete, in die Mitte und umgekehrt. Dieses Umschaufeln ist in der Regel zum dritten Mal zu wiederholen; alsdann haben die Würzelchen bereits die Länge von einigen Linien und sind, in Folge ihres natürlichen Bestrebens sich zu befestigen, vielfach gekräuselt in einander geschlungen und gleichsam verfilzt. Der Blattkeim, welcher bei der Gerste nicht sogleich hervorbricht, sondern bis zur entgegengesetzten Spitze unter der Fruchthülle fortwächst, hat bis dahin erst etwa die Mitte des Korns erreicht und ist folglich nicht sichtbar. Ein längeres Beibehalten der Schwitzwärme würde nun die so weit ausgewachsenen Keime übertreiben, plötzliches Unterbrechen des Wachsens durch Trocknen dagegen würde das Nachwachsen der zurückgebliebenen Keime unmöglich machen. Um Beides zu vermitteln, wird der Haufe nunmehr ausgezogen, d. h. um einige Zoll dünner gelegt und zwei- bis dreimal unter denselben Vorsichtsmaafsregeln wie vorher umgeschaufelt. Die Malzer pflegen den Fortgang und den Schluss des Keimens nach der Länge der Wurzelfasern zu beurtheilen: bei hinreichend gekeimter Gerste sollen die Wurzelkeime die Länge des Korns um den vierten Theil, oder um die Hälfte übertreffen und so in einander verfilzt seyn, dass mehrere Körner in einander hängen bleiben, während der

Blattkeim noch vollständig unter der Hülse verborgen ist; die Körner müssen süfs, aber nicht mehr mehlig schmecken. Sobald diese Kennzeichen gehörig gleichförmig eingetreten sind, ist es Zeit, das Keimen zu unterbrechen, was durch rasche Entziehung von Wärme und Feuchtigkeit, durch das

Trocknen auf dem Trockenboden, der sogenannten Schwelche, geschieht. Der Trockenboden muss gedielt, rein gehalten und zur Beförderung des Luftzuges mit gegenüberstehenden Fensterluken versehen seyn, welche man vergittert, um die Vögel abzuhalten. Auf diesem Boden breitet man das Malz 2—3 Zoll hoch aus, schaufelt es täglich, je nachdem die Trocknung vor sich geht, vier-, sechs- bis achtmal um und sucht dabei die zu Klumpen zusammengewirrten Körner so viel als möglich zu zertheilen. Wenn das Malz völlig lufttrocken geworden ist, so müssen die Würzelchen noch entfernt werden, weil diese wenig oder keinen nutzbaren Stoff, dagegen einen besonderen, nicht angenehmen Geschmack besitzen. Nach dem gewöhnlichen Verfahren wird das Malz zu diesem Zweck mit Holzschuhen durchgetreten und die abgelösten Würzelchen durch Fegen auf der Windmühle abgeschieden. Man hat auch wohl besondere Vorrichtungen, worin die Wurzeln durch die Umdrehung eines Cylinders mit rauher Oberfläche abgestofsen werden. In der Regel genügt das blofse Trocknen an der Luft nicht, um die Würzelchen für diesen Zweck gehörig spröde zu machen, und man ist in der Regel genöthigt, das lufttrockene Malz noch bei ganz gelinder Wärme (30—40^0C.) auf den nachher zu beschreibenden Darren zu behandeln.

Beim Trocknen in der Luft und bei so niederem Wärmegrad ändert sich die chemische Beschaffenheit der gekeimten Gerste nicht weiter. Man nennt dieses blofs getrocknete Malz, Luftmalz; es ist bis auf die geringere Feuchtigkeit nicht von dem grünen Malze verschieden und ist der rohen Gerste im Ansehen ganz und gar ähnlich. Die Hauptveränderung liegt in der Zunahme des Volums, welches bei dem Malze etwa um $\frac{1}{5}$ gröfser ist als bei der Gerste, und in einem entsprechend geringeren specif. Gewichte. Von 100 Pfund Gerste erfolgen durchschnittlich 92 Pfund Luftmalz.

Im Gegensatz zu dem Luftmalz steht das Darrmalz. Setzt man nämlich das Malz bei dem Trocknen einer der Siedhitze genäherten Temperatur aus, so treten sehr wesentliche Veränderungen ein, welche sich durch eine dunklere Farbe und einen eigenthümlichen angenehmen Geschmack zu erkennen geben. Diese Veränderungen beruhen theils in einer Fortsetzung der Einwirkung der zuckerbildenden Kraft auf das Stärkemehl, vorzugsweise aber auf einer theilweisen Umwandlung der Malzbestandtheile an sich durch die Wärme, welche man in anderen ähnlichen Fällen, z. B. bei der Zubereitung des Kaffees, das Rösten nennt. Wie man sieht, ist die Temperatur bei dieser Operation von dem gröfsten Einfluss, weil die Wärmegrade, bei denen die Bestandtheile des Malzes jene vortheilhafte Umänderung erfahren und jene, wobei sie untauglich oder zerstört werden, einander sehr nahe liegen. Die gewöhnlichen Angaben setzen die Temperatur, bei welcher das Darren in der Praxis bewerkstelligt werden soll, auf höchstens 100^0C., in der Regel nur etwa 80^0C. und weniger. Bei höheren Temperaturgraden wird die zuckerbildende Kraft des Malzes zerstört, während auf der anderen Seite gewiss ist,

dass keiner der Malzbestandtheile, auch der Zucker nicht ausgenommen, bei einer Temperatur unterhalb der Siedhitze jene Röstung erleidet, welche doch thatsächlich bei dem Malze eintritt. Es ist darum wahrscheinlich, dass bei dem Darren höhere Temperaturgrade, aber doch nur auf die Aufsenfläche der Körner, einwirken; dass der äufsere Theil des gedarrten Malzes hauptsächlich der Sitz der Röstungsproducte ist, während der innere Kern seine zuckerbildende Kraft conservirt.

In keinem Fall darf das frische, noch mit Wasser gesättigte Malz sogleich der eigentlichen Darrtemperatur ausgesetzt werden, denn es würde sich alsdann das Stärkemehl alsbald in Kleister verwandeln und das Malzkorn zu einer dichten hornartigen Masse austrocknen. Dies ist aber ein Hauptfehler, weil sämmtliche Anwendungen des Malzes die Erhaltung der mehligen Beschaffenheit des Kerns gebieten. Man befreit deshalb das Malz, welches am besten vorher auf der Schwelke lufttrocken gemacht wird, auf der Darre zuerst bei 30—40° C. von aller Feuchtigkeit und steigert alsdann die Wärme auf den erforderlichen Grad. — Die Vorrichtungen zum Trocknen und Rösten des Malzes müssen daher eine langsame Steigerung der Wärme, das Festhalten einer bestimmten Temperatur und eine möglichst gleichförmige Einwirkung derselben gestatten. Man verlangt aufserdem von einer guten Malzdarre, dass sie sich leicht und bequem reinigen lässt und einen möglichst geringen Aufwand an Zeit und Brennstoff erheischt. Die gegenwärtig üblichen Malzdarren bestehen aus zwei Haupttheilen: der Heizung, worin die nothwendige Wärme entwickelt wird, und der Darrfläche oder Hürde, worin das Malz dieser Wärme dargeboten wird. Die letztere bildet stets den oberen, die erstere den unteren Theil der Darre. Die Hürde besteht entweder aus durchlöcherten Blechplatten, oder aus sehr engen Drahtgittern, oder, und dies ist das Beste, aus Drahtgewebe. Am meisten unterscheiden sich die Darren in der Art, wie die aus dem Brennstoff entwickelte Wärme dem Malze zugeführt wird. Bei den älteren Einrichtungen werden die aus der Feuerung entweichenden *heifsen* Gase, also die Verbrennungsproducte, sammt dem Rauch unter die Darrfläche und durch das darauf gebreitete Malz hindurchgeleitet. Bei diesen sogenannten Rauchdarren wirkt die Hitze an den senkrecht über dem Rauchcanal liegenden Theilen der Darrfläche, also in der Mitte, weit stärker als am Rande; aufserdem absorbirt das Malz einen Theil der brenzlichen Bestandtheile des Rauchs und nimmt dadurch einen bleibend brandigen Geschmack an. Es versteht sich von selbst, dass bei einigermaafsen lebhaftem Feuer das Malz Gefahr laufen würde zu verbrennen; die Rauchdarren vertragen daher nur mehr ein glimmendes, schmauchendes Feuer. Eine verbesserte Einrichtung dieser Art sind die sogenannten niederländischen Darren. Im Ganzen entsprechen die Rauchdarren den obigen Anforderungen nicht und sind daher in allen besseren Einrichtungen von der zweiten Art, den sogenannten Luftdarren, verdrängt. Das Wesen derselben besteht darin, dass die Verbrennungsproducte von der Feuerung durchaus in keine unmittelbare Berührung mit dem Malze kommen, sondern durch die Feuerung lediglich ein Strom warmer reiner Luft erzeugt (Luftheizung), unter die Darrfläche geführt und für eine möglichst gleichförmige Vertheilung desselben gesorgt wird. Häufig verbindet man in Bierbrauereien die Darre mit der Feuerung des Braukessels, um die davon abfallende Wärme zu benutzen. In ähnlicher Absicht, nämlich zum Behuf einer

vollständigeren Benutzung der Wärme, hat man neuerdings angefangen, sogenannte doppelte Darren zu construiren, bei welchen über der gewöhnlichen Darrfläche eine zweite, im Abstand von 5—6 Fufs, angebracht ist. Wenn die warme Luft durch das Malz hindurch zieht, so beladet sie sich mit Feuchtigkeit und es entspringt daraus die Nothwendigkeit, in dem Raum oberhalb des Malzes für einen gehörigen Luftwechsel zu sorgen. Selbst bei der besten Construction der Darre wird das Malz nicht überall gleichmäfsig der Wärme ausgesetzt seyn; die oberen Schichten werden stets kühlere und feuchtere Luft erhalten als die unteren; aus diesem Grunde ist es nothwendig, das Malz nicht stärker als 3—4 Zoll hoch aufzuschichten und es fleifsig zu wenden.

Man pflegt das Malz nicht überall und in allen Fällen demselben Grade der Darrung zu unterwerfen, deren Product die Brauer nach der Farbe, als gelbes, bernsteinfarbiges, braunes, unterscheiden. Diesen verschiedenen Malzarten entsprechen eben so viele verschiedene Temperaturen. Während bei diesen Malzarten die Röstung nur eine schwache und oberflächliche Veränderung bewirkt hat, so werden zuweilen andere dargestellt, die in ihrer ganzen Masse durch Röstung verändert und mithin von den vorigen wesentlich verschieden sind. Man nennt sie Farbmalz. Ein solches ist z. B. das dunkel-kaffeebraune, welches in den brittischen Brauereien zum Färben des Porters dient. Farbmalze der Art kommen am besten gar nicht auf die Darre, sondern man röstet sie geradezu wie den Kaffee in Trommeln oder ähnlichen Vorrichtungen. Sie enthalten keinen Zucker und keine Stärke mehr in unverändertem Zustande, die erste ist im Rösten in Gummi, die zweite in Caramel verwandelt und die zuckerbildende Kraft dadurch völlig zerstört. Die Veränderungen, welche das gewöhnliche Malz auf der Darre erfährt, sind von ähnlicher Art, aber bei weitem nicht so durchgreifend.

Sobald das Malz von der Darre kommt, werden die Würzelchen abgestofsen und beseitigt; gerade so wie dieses bei dem Luftmalze geschieht. Man rechnet, dass 100 Pfund Gerste nach dem Quellen, Wachsen, Darren und Reinigen von den Wurzeln noch 80 Pfund wiegen; dieses ist jedoch nicht der wahre Ertrag, weil beide sich nicht auf gleichem Zustande der Trockenheit befinden. In der That enthält die Gerste in dem Zustande, wie sie angewendet wird, ungefähr 12 Proc. Feuchtigkeit; eben so viel nimmt das Malz auf, wenn es einige Zeit gelagert ist, so dass man auf 100 Thle. Gerste 92 Thle. Malz, beide im völlig trockenen Zustande, rechnen muss. Von dem Substanzverlust kommen $1\frac{1}{2}$ Proc. auf das Einweichen, 3 Proc. auf die Verflüchtigung beim Darren und $3\frac{1}{2}$ Proc. auf die abgestofsenen Wurzelkeime. Während sich das Gewicht der Gerste beim Malzen vermindert, so vermehrt sich das Volum, nach dem Fruchtmaafs gemessen, im Verhältniss von 6 : 8 durchschnittlich; ein Malter, Scheffel etc. wiegt daher beiläufig $\frac{2}{7}$ leichter als ein Malter, Scheffel etc. Malz. — Ein gutes Darrmalz muss folgende Eigenschaften besitzen: gleichmäfsige Farbe, sowohl der einzelnen Körner als der Masse; einen angenehm süfsen, brenzlich aromatischen Geschmack; die einzelnen Körner müssen ziemlich mürbe und leicht zerdrückbar, dabei mehlig, niemals aber hornartig seyn; es muss auf dem Wasser schwimmen, während die Gerste darin untersinkt.

Das Luftmalz unterscheidet sich von dem Darrmalz nicht blofs durch Geschmack und Farbe, sondern auch durch sein Verhalten bei der Bierbrauerei. Das Luftmalz meischt sich schwieriger, die Würze läuft lang-

samer und gern trüb von den Trebern, die klebriger, teigiger sind und sich dichter zusammenlegen. Das Darrmalz dagegen meischt sich leichter, lässt sich vollständiger ausziehen, giebt überhaupt mehr lösliche Theile ab, und liefert eine klare, aber gefärbtere Würze. Nach Balling geben 100 Pfund Gersten-Luftmalz 57 Pfund trockenes Extract, eben so viel Darrmalz 60 Proc. Extract; Verhältnisse, welche natürlich je nach der Feuchtigkeit und sonstigen Beschaffenheit des Malzes sehr wechseln. Das Luftmalz findet vorzugsweise bei der Branntweindestillation und bei dem Weifsbier Anwendung, während die gewöhnlichen Braunbiere und die Lagerbiere schon aus Rücksichten der Haltbarkeit Darrmalz erfordern.

Das Malzen der übrigen Getreidearten geschieht zwar im Wesentlichen nach denselben Grundsätzen wie bei der Gerste, aber es findet insofern eine Verschiedenheit statt, als die Entwickelung des Keims bei einigen leichter und rascher, bei anderen schwieriger und langsamer erfolgt. Weizen und Roggen besitzen keine strohige Fruchthülle, sondern nur die lederartige Samenhaut, welche weit leichter von dem Keime durchbrochen wird. Sie müssen deshalb beim Wachsen kühler gehalten und dieses früher unterbrochen werden. Der Hafer verhält sich dagegen ganz wie die Gerste.

Die Veränderungen beim Keimen erstrecken sich zunächst auf den Kleber; er wird weit löslicher und erhält die Eigenschaft, Stärke in Zucker zu verwandeln, die ihm auch im ungekeimten Getreide nicht ganz fremd ist, in einem Grade, welcher ihn mit den starken Mineralsäuren auf gleiche Linie stellt. Es wird ferner schon durch das Keimen selbst ein Theil der Stärke in Gummi und Zucker verwandelt. In der ersten Periode des Darrens setzt sich diese Umwandlung fort, während sich zugleich ein anderer Theil der Stärke in Röstgummi und ein Theil des gebildeten Zuckers in Caramel umsetzt. — Um indessen genauere Rechenschaft über die Erscheinungen bei dem Keimen der Getreidesamen geben zu können, müsste man von der Natur der näheren Bestandtheile und ihrem Gewichts-Verhältniss vor und nach dem Keimen genaue Kenntniss besitzen; diese fehlt bis jetzt, wenigstens in Betreff des Klebers, so gut wie gänzlich.

Payen und Persoz wollen in dem Gerstenmalz-Auszuge einen besonderen Stoff, die Diastase (vergl. d. Art.), als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft erkannt und isolirt haben. Die von ihnen niedergelegten Thatsachen beweisen jedoch lediglich, dass die zuckerbildende Kraft nicht nur auf den Malzauszug, sondern auch auf den Niederschlag übergeht, welchen man aus diesem Auszuge nach der Entfernung des Eiweifses mit Weingeist erhält. Auch geht schon aus der Darstellung dieser sogenannten Diastase hervor, dass sie unmöglich etwas Anderes als ein Gemenge verschiedener Stoffe seyn kann. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zuckerbildende Kraft nicht sowohl einem neugebildeten Stoff, als vielmehr einem blofsen Zustande der Veränderung des Klebers zuzuschreiben ist. Es ist bemerkenswerth, dass weder Malzauszug noch sog. Diastase Stärke aufserhalb des keimenden Korns bei der gewöhnlichen Temperatur in Zucker zu verwandeln vermag, während dies doch unter dem Einflusse des Keimprocesses geschieht.

Wir besitzen zwar ältere vergleichende Analysen über die näheren Bestandtheile der gekeimten und ungekeimten Frucht, allein diese geben aus natürlichen Gründen nur einen oberflächlichen Anhaltspunkt. So

vollständigeren Benutzung der Wärme, hat man neuerdings angefangen, sogenannte doppelte Darren zu construiren, bei welchen über der gewöhnlichen Darrfläche eine zweite, im Abstand von 5—6 Fufs, angebracht ist. Wenn die warme Luft durch das Malz hindurch zieht, so beladet sie sich mit Feuchtigkeit und es entspringt daraus die Nothwendigkeit, in dem Raum oberhalb des Malzes für einen gehörigen Luftwechsel zu sorgen. Selbst bei der besten Construction der Darre wird das Malz nicht überall gleichmäfsig der Wärme ausgesetzt seyn; die oberen Schichten werden stets kühlere und feuchtere Luft erhalten als die unteren; aus diesem Grunde ist es nothwendig, das Malz nicht stärker als 3—4 Zoll hoch aufzuschichten und es fleifsig zu wenden.

Man pflegt das Malz nicht überall und in allen Fällen demselben Grade der Darrung zu unterwerfen, deren Product die Brauer nach der Farbe, als gelbes, bernsteinfarbiges, braunes, unterscheiden. Diesen verschiedenen Malzarten entsprechen eben so viele verschiedene Temperaturen. Während bei diesen Malzarten die Röstung nur eine schwache und oberflächliche Veränderung bewirkt hat, so werden zuweilen andere dargestellt, die in ihrer ganzen Masse durch Röstung verändert und mithin von den vorigen wesentlich verschieden sind. Man nennt sie Farbmalz. Ein solches ist z. B. das dunkel-kaffeebraune, welches in den brittischen Brauereien zum Färben des Porters dient. Farbmalze der Art kommen am besten gar nicht auf die Darre, sondern man röstet sie geradezu wie den Kaffee in Trommeln oder ähnlichen Vorrichtungen. Sie enthalten keinen Zucker und keine Stärke mehr in unverändertem Zustande, die erste ist im Rösten in Gummi, die zweite in Caramel verwandelt und die zuckerbildende Kraft dadurch völlig zerstört. Die Veränderungen, welche das gewöhnliche Malz auf der Darre erfährt, sind von ähnlicher Art, aber bei weitem nicht so durchgreifend.

Sobald das Malz von der Darre kommt, werden die Würzelchen abgestofsen und beseitigt; gerade so wie dieses bei dem Luftmalze geschieht. Man rechnet, dass 100 Pfund Gerste nach dem Quellen, Wachsen, Darren und Reinigen von den Wurzeln noch 80 Pfund wiegen; dieses ist jedoch nicht der wahre Ertrag, weil beide sich nicht auf gleichem Zustande der Trockenheit befinden. In der That enthält die Gerste in dem Zustande, wie sie angewendet wird, ungefähr 12 Proc. Feuchtigkeit; eben so viel nimmt das Malz auf, wenn es einige Zeit gelagert ist, so dass man auf 100 Thle. Gerste 92 Thle. Malz, beide im völlig trockenen Zustande, rechnen muss. Von dem Substanzverlust kommen $1\frac{1}{2}$ Proc. auf das Einweichen, 3 Proc. auf die Verflüchtigung beim Darren und $3\frac{1}{2}$ Proc. auf die abgestofsenen Wurzelkeime. Während sich das Gewicht der Gerste beim Malzen vermindert, so vermehrt sich das Volum, nach dem Fruchtmaafs gemessen, im Verhältniss von 6 : 8 durchschnittlich; ein Malter, Scheffel etc. wiegt daher beiläufig $\frac{2}{7}$ leichter als ein Malter, Scheffel etc. Malz. — Ein gutes Darrmalz muss folgende Eigenschaften besitzen: gleichmäfsige Farbe, sowohl der einzelnen Körner als der Masse; einen angenehm süfsen, brenzlich aromatischen Geschmack; die einzelnen Körner müssen ziemlich mürbe und leicht zerdrückbar, dabei mehlig, niemals aber hornartig seyn; es muss auf dem Wasser schwimmen, während die Gerste darin untersinkt.

Das Luftmalz unterscheidet sich von dem Darrmalz nicht blofs durch Geschmack und Farbe, sondern auch durch sein Verhalten bei der Bierbrauerei. Das Luftmalz meischt sich schwieriger, die Würze läuft lang-

samer und gern trüb von den Trebern, die klebriger, teigiger sind und sich dichter zusammenlegen. Das Darrmalz dagegen meischt sich leichter, lässt sich vollständiger ausziehen, giebt überhaupt mehr lösliche Theile ab, und liefert eine klare, aber gefärbtere Würze. Nach Balling geben 100 Pfund Gersten-Luftmalz 57 Pfund trockenes Extract, eben so viel Darrmalz 60 Proc. Extract; Verhältnisse, welche natürlich je nach der Feuchtigkeit und sonstigen Beschaffenheit des Malzes sehr wechseln. Das Luftmalz findet vorzugsweise bei der Branntweindestillation und bei dem Weifsbier Anwendung, während die gewöhnlichen Braunbiere und die Lagerbiere schon aus Rücksichten der Haltbarkeit Darrmalz erfordern.

Das Malzen der übrigen Getreidearten geschieht zwar im Wesentlichen nach denselben Grundsätzen wie bei der Gerste, aber es findet insofern eine Verschiedenheit statt, als die Entwickelung des Keims bei einigen leichter und rascher, bei anderen schwieriger nnd langsamer erfolgt. Weizen und Roggen besitzen keine strohige Fruchthülle, sondern nur die lederartige Samenhaut, welche weit leichter von dem Keime durchbrochen wird. Sie müssen deshalb beim Wachsen kühler gehalten und dieses früher unterbrochen werden. Der Hafer verhält sich dagegen ganz wie die Gerste.

Die Veränderungen beim Keimen erstrecken sich zunächst auf den Kleber; er wird weit löslicher und erhält die Eigenschaft, Stärke in Zucker zu verwandeln, die ihm auch im ungekeimten Getreide nicht ganz fremd ist, in einem Grade, welcher ihn mit den starken Mineralsäuren auf gleiche Linie stellt. Es wird ferner schon durch das Keimen selbst ein Theil der Stärke in Gummi und Zucker verwandelt. In der ersten Periode des Darrens setzt sich diese Umwandlung fort, während sich zugleich ein anderer Theil der Stärke in Röstgummi und ein Theil des gebildeten Zuckers in Caramel umsetzt. — Um indessen genauere Rechenschaft über die Erscheinungen bei dem Keimen der Getreidesamen geben zu können, müsste man von der Natur der näheren Bestandtheile und ihrem Gewichts-Verhältniss vor und nach dem Keimen genaue Kenntniss besitzen; diese fehlt bis jetzt, wenigstens in Betreff des Klebers, so gut wie gänzlich.

Payen und Persoz wollen in dem Gerstenmalz-Auszuge einen besonderen Stoff, die Diastase (vergl. d. Art.), als den Träger der zuckerbildenden Eigenschaft erkannt nnd isolirt haben. Die von ihnen niedergelegten Thatsachen beweisen jedoch lediglich, dass die zuckerbildende Kraft nicht nur auf den Malzauszug, sondern auch auf den Niederschlag übergeht, welchen man aus diesem Auszuge nach der Entfernung des Eiweifses mit Weingeist erhält. Auch geht schon aus der Darstellung dieser sogenannten Diastase hervor, dass sie unmöglich etwas Anderes als ein Gemenge verschiedener Stoffe seyn kann. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die zuckerbildende Kraft nicht sowohl einem neugebildeten Stoff, als vielmehr einem bloſsen Zustande der Veränderung des Klebers zuzuschreiben ist. Es ist bemerkenswerth, dass weder Malzauszug noch sog. Diastase Stärke aufserhalb des keimenden Korns bei der gewöhnlichen Temperatur in Zucker zu verwandeln vermag, während dies doch unter dem Einflusse des Keimprocesses geschieht.

Wir besitzen zwar ältere vergleichende Analysen über die näheren Bestandtheile der gekeimten und ungekeimten Frucht, allein diese geben aus natürlichen Gründen nur einen oberflächlichen Anhaltspunkt. So

soll sich, nach Proust, der Klebergehalt der Gerste durch das Keimen um den dritten Theil vermindern, der Gehalt an Gummi und Zucker um das Dreifache vermehren, beides relativ genommen. In ähnlicher Weise hat Saussure den unveränderten Weizen (*a.*), den gekeimten Weizen (*b.*) und den Weizen untersucht, der sechs Monate unter Wasser gelegen (*c.*), er erhielt von je 100 Gewichtstheilen:

	a.	*b.*	*c.*
Stärkemehl	72,72	65,80	61,81
Kleber.	11,75	7,64	0,81
Albumin	1,43	2,67	8,14
Gummi	3,46	7,91	1,93
Zucker	2,44	5,07	10,79
Hülse	5,50	5,60	4,07
	97,30	94,69	87,55.

Neuerdings hat R. Thomson die Gerste und das aus derselben Gerste bereitete Malz in Bezug auf den elementaren Bestand verglichen. Die Gerste verlor durch Trocknen bei 100° C. 9,46 Proc. Wasser, das Malz unter gleichen Umständen 5,05 Proc. Die getrocknete Substanz ergab in 100 Theilen:

	Gerste.	Malz.
Kohlenstoff.	46,11	44,35
Wasserstoff	6,65	7,03
Stickstoff	1,96	1,42
Sauerstoff	41,37	45,68
Asche	3,91	1,52.

Da die lufttrockene Gerste 80 Proc. Darrmalz liefert, so entspricht dies, mit Berücksichtigung obiger Wasser-Gehalte, einer Ausbeute von 83,9 Thln. trockenem Malz aus 100 Thln. trockener Gerste, und ergiebt sich daraus nachstehender Vergleich:

	Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Stick-stoff.	Sauer-stoff.	Asche.
100 Thle. trockene Gerste	46,11	6,65	1,96	41,37	3,91
83,9 Thle. trockenes Malz	37,20	5,90	1,19	38,44	1,27
Unterschied	8,91	0,75	0,77	2,93	2,64

Man sieht daraus, dass der Gewichtsverlust wesentlich auf dem Kohlenstoff ruht, wie es auch die Thatsache der Entwickelung von Kohlensäure beim Keimen erwarten liefs. Aufserdem vermindern sich die Aschenbestandtheile, offenbar in Folge des Einweichens, sehr merklich, dagegen scheinen die andern Elemente weniger berührt zu werden. Es bedarf kaum der besonderen Bemerkung, dass obige Zahlenwerthe nur für den speciellen Fall, keineswegs aber allgemein gültig sind. *K.*

Malzsyrup, Malzzucker s. Malz.

Mandelbaumgummi ist ein Product der wilden Mandelbäume in Griechenland, welche oft Stücke von $\frac{1}{2}$ — 1 Pfund davon absondern. Es bildet unregelmäfsige Massen, ist völlig durchsichtig, in kleinen Stücken weifs, in grofsen röthlich oder braunroth. Wie Senegalgummi giebt es mit 3 Thln. Wasser eine schleimige Auflösung, die von Alkohol gefällt, von Eisenvitriol schwärzlich gefärbt wird. Völlig ausgetrocknet hinterlässt es bei der Auflösung eine gelbliche Substanz, welche, ausgetrocknet, durchsichtig, geruch- und geschmacklos ist.

Wp.

Mandelmilch, **Mandelemulsion**, nennt man die weifse, milchähnliche Flüssigkeit, welche durch Zerstampfen der Mandeln unter Zusatz von etwas Wasser, Verdünnen und Coliren gewonnen wird. Sie ist im Wesentlichen eine Auflösung von Emulsin, wodurch das in den Mandeln enthaltene fette Oel aufgeschwemmt erhalten wird. Gewöhnlich setzt man der Mandelemulsion Zucker zu. Einige Pharmakopöen lassen die Mandelmilch aus süfsen Mandeln, mit einem Zusatz von bitteren, bereiten. In diesem Falle enthält sie die durch Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin der bitteren Mandeln entstehenden Verbindungen, namentlich Blausäure. Die *Emulsio amygdalarum composita* der Hannoverschen Pharmakopoe wird aus süfsen Mandeln und etwas Bilsensamen mit verdünntem Bittermandelwasser bereitet. Nachher setzt man Zucker und gebrannte Magnesia zu. *Wp.*

Mandelöl s. **Fette**, Bd. III, S. 103.

Mandelsäure. (Ameisensaurer Benzoylwasserstoff, *acide formobenzoïlique*). Diese Säure wurde zuerst von Winckler[1]) durch Behandlung von Bittermandelwasser mit Salzsäure dargestellt; Liebig[2]) bestimmte ihre Zusammensetzung und Constitution; Wöhler[3]) stellte sie später direct aus Amygdalin durch Zersetzung desselben mit Salzsäure dar.

Formel: $HO . C_{16}H_7O_5 = HO . C_2HO_3 \widehat{} C_{14}H_6O_2$.

Zur Darstellung der Mandelsäure schreibt Winckler vor, das durch Destillation von 1 Thl. ausgepressten bitteren Mandeln mit 18 Thln. Wasser erhaltene Bittermandelwasser durch abermalige Rectification zu concentriren (so dass auf 1 Gew. Th. Mandeln 1 Gew. Th. Bittermandelwasser erhalten wird), und mit $\frac{1}{20}$ Vol. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. versetzt, im Wasserbade einzudampfen. Es bleibt ein gelblicher salzartiger Rückstand, aus welchem man durch längeres Erwärmen alle freie Salzsäure entfernt. Derselbe ist ein Gemenge von Salmiak mit Mandelsäure, welche letztere bei der Behandlung mit Aether in Lösung übergeht und durch Verdunsten daraus in stark gefärbten Krystallen erhalten wird. Zur Reinigung löst man sie in Wasser auf, trennt die ausgeschiedenen braunen Flocken durch ein Filter, nnd entfärbt die gelbliche Lösung durch Behandlung mit etwas Blutkohle. Man erhält alsdann durch Verdunsten der Lösung die Mandelsäure als feste weifse Masse. Durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten der Lösung hinterbleibt die Mandelsäure in Gestalt einer deutlich krystallinischen, weifsen, weichen Masse, die sich fettig anfühlt. Nur selten gelingt es, vollkom-

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 310. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 319. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 238.

men ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche länglich vierseitige Tafeln darstellen.

Wöhler stellte die Mandelsäure aus Amygdalin dar, indem er dieses in rauchender Salzsäure löste, die Flüssigkeit, von dem ausgeschiedenen huminartigen Körper durch Filtration getrennt, im Wasserbade eindampfte und den braun gefärbten Rückstand, welcher ein Gemenge von Mandelsäure mit Salmiak und Humin ist, mit Aether behandelte. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte die Mandelsäure in grofsen, tafelförmigen Rhomboëdern.

Die Mandelsäure hat einen ziemlich sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und schwachen Geruch nach süfsen Mandeln; sie löst sich fast in jeder Menge von Wasser, Weingeist oder Aether. Sie schmilzt beim gelinden Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Nimmt bei der Darstellung der Mandelsäure die saure Flüssigkeit eine höhere Temperatur als 100° an, so wird die Säure amorph erhalten und bildet in diesem Falle mit wenig Wasser eine klare Lösung, aus welcher durch Zusatz von mehr Wasser ein schweres, gelbes, geruchloses Oel abgeschieden wird (Wöhler). Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Mandelsäure und zersetzt sich endlich unter Entwickelung von Dämpfen, deren Geruch an Hyacinthen und Weifsdornblüthe erinnert. Es hinterbleibt eine geringe Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Die Mandelsäure wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht zersetzt; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf. Beim Erwärmen der Auflösung in Salpetersäure tritt eine Entwickelung von Kohlensäure und salpetriger Säure ein, und beim Abkühlen scheiden sich alsdann aus der Flüssigkeit farblose Krystalle von Benzoësäure (oder Nitrobenzoësäure) aus. Kocht man eine Auflösung von Mandelsäure mit Braunstein, so destillirt unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure Bittermandelöl über. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Lösung von Mandelsäure scheidet sich anfangs ein ölartiger Körper ab, der den Geruch des Chlorbenzoyls besitzt; setzt man Kali zu und fährt mit dem Einleiten von Chlor fort, bis das Oel verschwunden ist, so fällt auf Zusatz von Salzsäure ein dicker Brei von Benzoësäure nieder, während Kohlensäure in reichlicher Menge entweicht. (Liebig.)

Die Bildungsweise, die Zusammensetzung und die Verwandlungen der Mandelsäure stellen es aufser Zweifel, dass die Säure eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl ist. In ähnlicher Weise betrachtet Strecker die Milchsäure als eine mit Aldehyd gepaarte Ameisensäure. In dem Bittermandelwasser finden sich die bei der Gährung des Amygdalins entstandenen flüchtigen Producte, nämlich Bittermandelöl und Blausäure. Bei der Behandlung mit Salzsäure zerfällt die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, welche erstere in dem Momente des Freiwerdens sich mit dem Bittermandelöl zu Mandelsäure vereinigt. Das Amygdalin enthält die Elemente von Bittermandelöl, Blausäure und Zucker; durch Einwirkung der Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, bei welcher dieselben Producte entstehen, welche ein Gemenge dieser Körper geliefert hätte. Blausäure, Bittermandelöl und Salzsäure geben Mandelsäure und Salmiak, der Zucker geht in den huminartigen Körper über. Die Zersetzung der Mandelsäure mit Braunstein zeigt, dass das Bittermandelöl noch als solches in der

Mandelsäure enthalten ist, indem es bei der Zerstörung der Ameisensäure wieder auftritt. Folgende Gleichungen stellen diese Umsetzungen dar:

$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin.}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure.}} + \underbrace{C_{24}H_{24}O_{24}}_{\text{Zucker.}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + \underbrace{HC_2N}_{\text{Blausäure.}} + 4HO = \underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Mandelsäure.}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Mandelsäure.}} + O_2 = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2CO_2 + 2HO$$

Stkr.

Mandelsaure Salze. Die Mandelsäure bildet mit den Basen neutral reagirende Salze, welche sich zum Theil in Wasser und in Alkohol lösen. Die meisten Salze der schweren Metalloxyde sind in Wasser unlöslich. In diesen Salzen ist 1 Aeq. Wasser der Säure durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt. Sie sind von Winckler untersucht.

Mandelsaures Ammoniak wird durch Verdunsten der mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Säure als undeutlich krystallinische, weiche, weiſse Masse erhalten, welche sich fast in jeder Menge Wasser oder Weingeist löst.

Mandelsaurer Baryt. Durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in wässeriger Mandelsäure und Verdunsten in gelinder Wärme erhält man das Salz in ziemlich harten, aus kurzen Säulchen bestehenden, fast glanzlosen, weiſsen Salzrinden. Es ist in Wasser weit schwieriger löslich, als die Alkalisalze, und wird von Weingeist nur in geringer Menge aufgenommen.

Mandelsaures Bleioxyd scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu einer Lösung von mandelsaurem Kali, in Gestalt eines weiſsen, fein krystallinischen Niederschlags aus, der in Wasser kaum löslich ist. Beim Erhitzen des trockenen Salzes geht viel Bittermandelöl fort.

Mandelsaures Kali, durch Sättigen von Mandelsäure mit kohlensaurem Kali gebildet, wird beim Verdunsten aus alkoholischer Lösung als undurchsichtige, milchweiſse, seifenähnliche Masse erhalten. Es besitzt einen milden, kaum salzartigen Geschmack.

Mandelsaures Kupferoxyd ist ein fein pulveriger, lichtblauer Niederschlag, mandelsaures Quecksilberoxyd gleicht dem Bleisalz.

Mandelsaures Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_7O_5$ (Liebig), wird durch doppelte Zersetzung als schwerer, pulveriger, milchweiſser Niederschlag erhalten, der, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder ausscheidet. Am Lichte schwärzt es sich allmälig. In kaltem Wasser ist es kaum löslich. *Stkr.*

Mandelsteine nennt man diejenigen Gebirgsarten, welche verschiedene Mineralien als mandel- und kugelförmige Einschlüsse bei sich führen. Besonders häufig treten Grünsteine, Porphyre und Basalte als Mandelsteine auf, indem sie Mandeln von Kalkspath, Zeolith, Chalcedon u. s. w. einschlieſsen. Hinsichtlich der Entstehungsweise dieser Mandeln nimmt man gewöhnlich an, dass dieselben durch Ausfüllung von Blasenräumen gebildet worden sind. In vielen, ja in den meisten Fällen mag dies richtig seyn; zumal sich nicht selten eine solche Entstehung (durch Infiltration) an der näheren Beschaffenheit der Mandeln

erkennen lässt. Bei einigen Gesteinen aber hat es den Anschein, als seyen die Mandeln von gleichzeitiger Bildung mit der sie einschliefsenden Grundmasse. Man kann sich vorstellen, dass sich in solchem Falle Grundmasse und Mandelmasse zu gleicher Zeit in weichem (heifsflüssigem) Zustande befanden, sich aber — wie Oel und Wasser — nicht mit einander mengten. Diese Erklärung hat für einige Gesteine, welche Mandeln von homogener Beschaffenheit enthalten, manches Wahrscheinliche für sich. Bei Mandeln dagegen, welche aus verschiedenen, lagenweise geordneten Mineralien bestehen, so wie bei solchen, die aus Krystallkrusten gebildet sind und inwendig hohle Räume enthalten, kann die zuerst angeführte Entstehungsart im Allgemeinen als die wahrscheinlichere gelten; obwohl sich jene andere Erklärungsweise mitunter auch hier anwenden lässt. Was z. B. die in den basaltischen Gesteinen so häufig vorkommenden Zeolithmandeln betrifft, welche aus Krystallkrusten von Zeolithen bestehen, deren Krystalle nach innen gerichtet sind und in der Mitte der Mandel einen mehr oder weniger grofsen Raum frei lassen, so ist es denkbar, dass die Zeolithmasse, mit einer gröfseren Quantität Wasser als dieselbe jetzt chemisch gebunden enthält, unter hohem Drucke ein Fluidum bildete, welches sich mit der ebenfalls flüssigen — oder doch weichen — Grundmasse nicht mengte. Beim allmäligen Erstarren des Gesteins krystallisirten die Zeolithe aus, und das in dem Innern der Mandelräume auf solche Weise ausgeschiedene Wasser (die Mutterlauge) fand allmälig einen Ausweg durch die Poren und Klüfte des Gesteins. Die Löslichkeit der Zeolithe in überhitztem Wasser, welche bei dieser Erklärung vorausgesetzt wird, ist keine blofse Hypothese, sondern stützt sich auf die von Wöhler ermittelte wichtige Thatsache, dass der Apophyllit bei einer Temperatur von 180 — 190° C. und unter einem Druck von 10 — 12 Atmosphären vollständig in Wasser gelöst wird. *Th. S.*

Mangan; metallisches Element. — Chemisches Zeichen: Mn (*Manganium*). — Aequivalentgewicht: 344,68.

Der Name dieses Metalls ist abgeleitet von dem alten Namen des Braunsteins, *Magnesia nigra*. Dass man diese Benennung dem Braunsteinerze gegeben, mag wohl von einer Verwechselung mit Magneteisenstein herrühren. Da er keine Wirkung auf die Magnetnadel zeigt, nannte man ihn später falschen Magnet (*Pseudomagnes*). Pott zeigte zuerst, dass der Braunstein, das häufigste Manganerz, oft gar kein Eisen enthält, Kaim und Winterl versuchten 1770 die eigenthümliche Erde darin nachzuweisen, 1774 gelang dies Scheele, aber erst Zahn stellte das Metall im regulinischen Zustande dar; damals nannte man es *Magnesium;* als später auch ein metallisches Radical in der Talkerde nachgewiesen wurde, veränderte man den Namen in *Manganesium*, was man jetzt zu *Manganium* abzukürzen pflegt.

Das Mangan ist ein sehr verbreitet vorkommendes Metall, es wird aber nie im freien Zustande, sondern meist oxydirt, und mit Hydratwasser, Kohlensäure, oder Kieselsäure verbunden, seltner als Schwefelmangan gefunden. Es ist ein sehr häufiger Begleiter der verschiedenen Eisenerze, in kleinen Mengen macht es den färbenden Bestandtheil vieler Mineralien aus. Der Pyrolusit oder Braunstein ist das wichtigste Manganerz. In den Pflanzenaschen wird Mangan nicht selten, aber nur in geringer Menge gefunden. Auch in dem Blute der

Menschen ist es von Millon, und in den Knochen von Fourcroy und Vauquelin nachgewiesen worden.

Im metallischen Zustande erhält man das Mangan am besten, wenn man reines kohlensaures Manganoxydul, mit Oel gemischt, glüht, und diese Operation mehrmals wiederholt. Das rückständige mit Kohle gemengte Oxydul knetet man mit etwas Oel zu einem Teige, erhitzt es in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel mit Kohlenpulver bedeckt, erst zum Glühen, lutirt dann den Deckel auf und giebt im Sefström'schen Gebläse-Ofen etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde lang eine so heftige Hitze, als der Tiegel nur irgend ertragen kann. Man findet nach dem Erkalten einen kleinen Metallkönig auf dem Boden des Tiegels.

John giebt an, dass das regulinische Mangan durch Umschmelzen im Kohlentiegel mit Borax von aufgenommener Kohle gereinigt werden könne, und leichtflüssiger, krystallinischer, glänzender und besser geschmolzen erhalten werde. Es ist aber zu befürchten, dass diese Operation dem Metall Gelegenheit giebt, Bor und vielleicht auch etwas Natrium aufzunehmen. Poumarède giebt an, dass durch Eintauchen von Zink in sehr concentrirte Manganoxydullösungen kleine Blättchen metallischen Mangans gefällt werden, was indessen wenig wahrscheinlich ist, da es, selbst nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, dieses ziemlich rasch ohne Unterstützung von Säuren zerlegt.

Das metallische Mangan sieht weifsem Gusseisen ähnlich, ist aber weniger hart. Es lässt sich feilen, ist dabei jedoch spröde genug, um durch Stofsen im Mörser leicht in ein schwarzgraues Pulver verwandelt zu werden. Nach Regnault ist seine specif. Wärme 0,14411. Sein specif. Gewicht beträgt 8,013 nach John; Berthier giebt es nur zu 7,05 an, ersteres ist wohl das richtigere. Das Mangan kann, nach Faraday, nicht zu den magnetischen Metallen gerechnet werden.

Es hat eine sehr grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, läuft daher an der Luft bald mit gelblicher und violetter Farbe an und zerfällt dann zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoff; in absolutem Alkohol wird es nicht so schnell oxydirt, zerfällt aber auch nach einiger Zeit. In Quecksilber, mit dem es sich nicht direct amalgamirt, obwohl es in kleiner Menge davon gelöst zu werden scheint, lässt es sich unverändert aufbewahren, wenn man die Flasche umkehrt, so dass die Oeffnung durch das Quecksilber abgesperrt wird. Am besten verwahrt man es in zugeschmolzenen Glasröhren oder unter Steinöl. Greift man es mit den Fingern an, so entwickelt sich derselbe Geruch, wie bei der Auflösung von Gusseisen, der lange haftet. Diese Fähigkeit des Mangans, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Beihülfe von Säure zu zersetzen, sich an der Luft augenblicklich zu oxydiren und die grofse Verwandtschaft seines Oxyduls zu den Säuren, lassen es von allen schweren Metallen den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden am nächsten stehend erscheinen. Die höheren Oxydationsstufen des Metalls besitzen dagegen die Eigenschaften von Säuren, ihr Sauerstoff ist jedoch sehr lose gebunden. *V.*

Mangan, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen. Ueber Auffindung von Mangan, siehe den Art. Manganoxydulsalze. Wenn nur Manganoxydul in einer Lösung enthalten ist, oder doch keine anderen durch kohlensaure

Alkalien fällbare Stoffe gleichzeitig vorhanden sind, so schlägt man es am besten durch Uebersättigen der erwärmten Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron nieder. Es ist dabei nicht erforderlich, dass die Lösung koche oder gar zur Trockniss verdampft werde, was bei Fällung von kohlensaurer Magnesia nicht versäumt werden darf. Sind aber Ammoniaksalze in der Flüssigkeit enthalten, so muss dieselbe so lange mit überschüssigem kohlensauren Natron gekocht werden, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist.

Nach vollständigem Auswaschen, was bei der gänzlichen Unlöslichkeit des Niederschlages in Wasser ohne Umstände geschehen kann, glüht man den getrockneten Rückstand anhaltend im Platintiegel, bis alle Kohlensäure entwichen und braunes Oxyd-Oxydul zurück geblieben ist, woraus man den Gehalt an Oxydul oder Metall berechnet. Schon beim Auswaschen des Niederschlages an der Luft färbt er sich durch theilweise Oxydbildung.

Die Methode, das Oxydul in schwefelsaures Salz zu verwandeln und den Rückstand zu glühen, ist nicht sehr zu empfehlen, da bei etwas starkem Glühen leicht geringe Mengen der Säure ausgetrieben werden und ein basisches Salz zurückbleibt. Ist in einer Lösung nur Manganoxyd enthalten, so kann man dieses durch Ammoniak vollständig fällen, da es selbst in Flüssigkeiten, die viel Ammoniaksalze enthalten, völlig unauflöslich ist. Durch starkes anhaltendes Glühen geht dieser Niederschlag — jedoch noch etwas schwieriger als das kohlensaure Oxydulsalz — in Oxyd-Oxydul über.

In den meisten Fällen wird man besser thun, die Lösung mit Salzsäure versetzt, zu erhitzen; es entweicht dabei Chlor, und Manganchlorür bleibt gelöst, woraus man durch kohlensaures Natron, wie eben beschrieben, das Oxydulsalz niederschlägt.

In Verbindungen, welche durch Salzsäure zerlegt werden und neben Oxydul Oxyd enthalten, lässt sich die relative Menge beider Oxydationsstufen leicht aus der Quantität des entweichenden Chlors nach einer der bei Braunstein näher beschriebenen Methoden berechnen. Verbindungen aber, die, wie viele Silicate, von Salzsäure nicht aufgelöst werden, müssen mit Flusssäure behandelt werden (Berzelius [1]). Sie bildet mit dem Oxydul das Fluorür, eine blassröthliche, in der Säure wenig lösliche Verbindung, mit dem Oxyd aber leicht lösliches, tief dunkelroth gefärbtes Fluorid. Wenn damit auch keine scharfe Trennung zu erreichen steht, so ist es doch leicht, daraus mit Sicherheit sich von der Gegenwart oder dem Nichtvorhandenseyn von Oxyd zu überzeugen.

Ueber die Bestimmung des Superoxyds S. Art. Braunstein, Bd. I, S. 937, und Supplement.

Sind Verbindungen der Mangansäure oder Uebermangansäure zu untersuchen, so verwandelt man durch Erhitzen mit Salzsäure alles Mangan in Chlorür und fällt daraus das Oxydul nach der oben angeführten Weise mit kohlensaurem Natron.

Ist das Oxydul an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden, so muss man das Mangan durch kaustisches Kali als Oxydulhydrat fällen, welches beim Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt wird. Enthält die Lösung nicht flüchtige organische Verbindungen, so kann das Mangan nur

[1]) Jahresber. v. Berz., Bd. XX, S. 189.

durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig niedergeschlagen werden. Das abfiltrirte und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgesüfste Schwefelmangan wird in Salzsäure gelöst und das Chlorür durch kohlensaures Natron gefällt. Es ist räthlich, hierbei Schwefelammonium anzuwenden, welches viel Schwefel aufgelöst enthält, da in frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium das Schwefelmangan nicht ganz unlöslich ist.

Lösungen, in denen das Mangan als Mangansäure oder Uebermangansäure enthalten ist, werden am besten mit überschüssiger Salzsäure versetzt und erhitzt, wodurch alles Mangan in Chlorür verwandelt wird.

Die Trennung des Mangans von allen denjenigen Metallen, die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt werden können, ist durch dieses Reagenz leicht und vollständig zu bewerkstelligen, da Mangan aus Lösungen, welche freie Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt wird.

Von Chromoxyd lässt sich das Mangan trennen, indem man die Lösung mit Weinsäure versetzt, Kali im Ueberschuss hinzufügt, und das Mangan durch Zusatz von farbloser Schwefelkaliumlösung fällt. War Eisen, Zink, Kobalt, Nickel in der Lösung enthalten, so sind diese als Schwefelmetalle mit niedergeschlagen worden. — Fresenius warnt davor, nicht Ammoniak statt Kalihydrat anzuwenden, da Chromoxyd auch bei Gegenwart von Weinsäure durch Ammoniak zuerst theilweise gefällt werde. Lässt man jedoch die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so findet eine ganz völlig klare Lösung des Oxydhydrats statt (Varrentrapp). — Ist viel Nickel vorhanden, so ist diese Methode nicht vortheilhaft anzuwenden, da man sehr viel Weinsäure bedarf, um die Fällung des Nickeloxyds durch Kali zu verhindern. Man scheidet alsdann Chrom und Eisen auf die unten näher beschriebene Weise mit kohlensaurem Baryt, wobei die Digestion in der Kälte nur eine genügende Zeit fortzusetzen ist, wenn man mit Sicherheit die Fällung alles Chroms erzielen will.

Die Trennung des Zinks von dem Mangan ist am leichtesten zu bewerkstelligen, wenn beide Metalle als essigsaure Salze vorhanden sind. Man säuert alsdann die Lösung schwach mit Essigsäure an und fällt das Schwefelzink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Sind die Salze dagegen mit einer anderen stärkeren Säure verbunden, so setzt man so viel kohlensaures Natron zu, als zur Neutralisation aller Säuren erforderlich ist, übersättigt darauf mit Essigsäure, wodurch die gefällten Oxyde leicht wieder vollständig gelöst werden, und behandelt nun die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Schärfer fällt das Resultat aus, wenn man die Salze, falls ihre Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure verjagt werden kann, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, bis zur Trockne verdampft, in Wasser löst, die Schwefelsäure mit essigsaurem Baryt fällt, die Lösung, nachdem sie mit Essigsäure angesäuert worden, mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Abscheidung des Schwefelzinks das Schwefelmangan mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss niederschlägt.

Ist wenig Mangan vorhanden, so kann man ein einfacheres Verfahren einschlagen, nämlich beide Oxyde in Salzsäure lösen, durch Einleiten von Chlor das Mangan in Oxyd verwandeln und dieses durch Zusatz von kohlensaurem Baryt und Digestion in der Kälte vollkommen abscheiden. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, der Baryt durch

Schwefelsäure entfernt und das Mangan endlich durch kohlensaures Natron gefällt. Sind auf 1 Aeq. Zinkoxyd höchstens 2 Aeq. Manganoxydul, welche durchs Glühen 1 Aeq. Manganoxyd zu bilden vermögen, vorhanden, so soll man die beiden Oxyde, nach Richter, in salpetersaure Salze verwandeln, stark glühen und die Oxyde mit Essigsäure digeriren. Letztere löst nur das Zinkoxyd und hinterlässt alles Manganoxyd ungelöst. Wenn nämlich Manganoxyd, welchem hinreichend Zinkoxyd beigemengt ist, um eine Verbindung von mindestens 1 Aeq. Zinkoxyd auf 1 Aeq. Manganoxyd bilden zu können, geglüht wird, so verliert letzteres keinen Sauerstoff, ist es dagegen nicht an Zinkoxyd gebunden, so bildet sich Oxyd-Oxydul, aus dem Essigsäure das Oxydul auszieht.

Die Methoden, welche zur Trennung von Kobalt und Nickel von dem Mangan angewandt werden, finden sich in dem Art. Kobaltbestimmung, Bd. IV. S. 398, näher beschrieben. Ebelmen bewerkstelligt die Trennung dadurch, dass er die gemischten Metalle auf einem Porcellanschiffchen in eine Glasröhre schiebt, durch welche Schwefelwasserstoff geleitet wird, zum dunkeln Rothglühen erhitzt und in dem Gasstrom erkalten lässt; die gebildeten Schwefelmetalle werden mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen. Diese zieht in einigen Stunden alles Mangan aus; die Schwefelverbindungen des Nickels oder Kobalts sind darin unlöslich, wenn sie auf diesem trockenem Wege dargestellt wurden; sie werden nur durch Erwärmen mit Salpetersäure gelöst.

Zur Trennung des Mangans vom Eisen bedient man sich in der Regel am besten des bernsteinsauren Ammoniaks. Man setzt zu der Lösung, in der das Eisen vollständig als Oxyd vorhanden seyn muss, viel Chlorammonium, sättigt sie genau mit Ammoniak und fügt dann vorsichtig noch so viel von demselben hinzu, dass die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe, von basischem Eisenoxydsalz herrührend, angenommen hat. Ist viel Eisenoxyd aufgelöst, so kann man einen Theil durch Ammoniak fällen, darauf die Flüssigkeit einige Zeit bei etwa 40° stehen lassen und beobachten, ob sie dunkelroth gefärbt bleibt. Ist dies der Fall, so setzt man eine Lösung von Bernsteinsäure, oder mit gleichem Erfolge von Benzoësäure, die man ganz genau durch Ammoniak neutralisirt hat, im Ueberschuss hinzu und lässt den Niederschlag sich etwas setzen, filtrirt, wäscht gut mit kaltem Wasser aus, übergiefst einige Male mit Ammoniak, um dem basischen benzoësauren Eisenoxyd so viel als möglich Säure zu entziehen (damit diese beim Glühen des Niederschlages kein Oxyd reducire), und glüht dann den getrockneten Rückstand bei möglichst freiem Luftzutritt.

Es muss viel Ammoniaksalz in der Flüssigkeit enthalten seyn, wenn keine Fällung von Mangan stattfinden soll. Ist das Eisen an Schwefelsäure gebunden oder viel Schwefelsäure in der Lösung enthalten, wie z. B. nach Aufschliefsung von Mineralien mit doppelt-schwefelsaurem Kali, so fällt bei dem Neutralisiren mit Ammoniak das meiste Eisen als basisch-schwefelsaures Salz nieder. In einem solchem Falle, so wie auch dann, wenn sehr wenig Eisen neben viel Mangan vorhanden, ist es schwer, gerade so viel Ammoniak zuzusetzen, dass etwas Eisenoxyd gefällt werde, ein Theil desselben aber als basisches Oxydsalz gelöst bleibe. Man fällt dann alles Eisenoxyd durch überschüssiges Ammoniak aus der Lösung, filtrirt, löst den Niederschlag, der eine geringe Menge Mangan enthält, in Salzsäure und behandelt diese Lösung, genau wie beschrieben, mit

bernsteinsaurem Ammoniak. Die von dem Niederschlage abfiltrirte manganhaltige Lösung fügt man zu der Flüssigkeit, welche von dem mit reinem Ammoniak erhaltenen Niederschlage getrennt wurde und schlägt daraus das Mangan mit Schwefelwasserstoff nieder.

Wenn wenig Eisenoxyd von viel Manganoxydul zu trennen ist, so bedient man sich bisweilen mit Vortheil des kohlensauren Baryts. Man neutralisirt die Flüssigkeit unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erwärmung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlensauren Baryt, setzt noch einen Ueberschuss hinzu, lässt einige Zeit in der Kälte stehen und filtrirt. Der Niederschlag enthält neben dem überschüssigen Baryt alles Eisenoxyd ohne eine Spur von Mangan. Letzteres wird darauf, nachdem durch Schwefelsäure der aufgelöste Baryt entfernt ist, mit kohlensaurem Natron aus der Lösung gefällt; den eisenhaltigen Niederschlag aber löst man in Salzsäure, fällt den Baryt durch Schwefelsäure und zuletzt das Eisenoxyd durch Ueberschuss von Ammoniak.

Arseniksäure und Phosphorsäure dürfen in der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht enthalten seyn, wenn diese Trennungsmethode angewendet wird.

Wenn eisen- und manganhaltige Lösungen in der Kälte mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, so dass sich basisches Eisenoxydsalz zum Theil gefällt, zum Theil gelöst darin befindet, so kann alles Eisen durch Kochen als basisches Oxydsalz daraus präcipitirt werden (Herschel).

Von den Oxyden des Cer, Lanthan, Didym und der Thorerde trennt man das Mangan am besten, indem man dieselben aus der neutralen oder selbst schwach sauren Lösung mit schwefelsaurem Kali niederschlägt und den Niederschlag mit schwefelsaurer Kalilösung auswäscht.

Zirkonerde lässt sich von dem Manganoxydul am zweckmäfsigsten auf die Weise trennen, dass man die salzsaure Lösung in der Kälte mit kohlensaurem Baryt digerirt, welcher die Zirkonerde vollständig, aber keine Spur von Mangan fällt, wenn man den Luftzutritt abhält und mit kaltem Wasser auswäscht. Die Methode, die Fällung der Zirkonerde aus der viel Salmiak enthaltenden Lösung durch Ammoniak im Ueberschuss zu bewerkstelligen, ist nicht zu empfehlen, da stets Spuren von Mangan mit niedergeschlagen werden. Dagegen erhält man genaue Resultate, wenn man die Lösung mit so viel Weinsteinsäure versetzt, dass Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugt und das Mangan alsdann durch Schwefelammonium abscheidet. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand darauf geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist, die Zirkonerde in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt.

Yttererde, die fast stets in Verbindung mit Mangan vorkommt, bleibt in Auflösung, wenn man die salzsaure Lösung beider mit Chlor sättigt und dadurch Manganchlorid bildet, welches auf Zusatz von kohlensaurem Baryt in der Kälte als Oxydhydrat vollständig gefällt wird.

Thonerde und Beryllerde werden aus einer Lösung, die Manganoxydul und viel Salmiak enthält, durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen, aber durch die Oxydation des Oxyduls an der Luft erhält man sie selten ganz manganfrei. Ist wenig Mangan in der Lösung, so kann man dieselbe mit viel überschüssigem kaustischen Kali fällen und durch Kochen die Erden auflösen; ist die Menge des Mangans beträchtlicher, so bleibt es thonerdehaltig, auch wenn man viel Kali an-

wendet und lange kocht. In letzterem Falle ist die bei der Zirkonerdetrennung beschriebene Methode mit Weinsteinsäure und Schwefelammonium zu empfehlen.

Magnesia und Manganoxydul pflegen behufs ihrer Bestimmung in stark salmiakhaltigen Lösungen mit Schwefelammonium versetzt zu werden, wodurch nur Schwefelmangan gefällt wird. Der Niederschlag muss, erst nachdem er sich gut abgesetzt hat, auf das Filtrum gebracht, und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Aus der Flüssigkeit kann man direct mit phosphorsaurem Natron die Magnesia fällen. Bei sehr kleinen Mengen von Mangan ist die bei der Yttererde beschriebene Methode zu empfehlen.

Aehnlich ist das beste Verfahren, um Kalkerde von Mangan zu trennen, dadurch, dass man die salzsaure, freies Chlor enthaltende Lösung mit Ammoniak versetzt, das gefällte Oxydhydrat sogleich abfiltrirt und aus der Flüssigkeit durch Oxalsäure den Kalk fällt. Bei Anwendung dieser Oxydation des Mangans durch Chlor muss man sich vor einer allzu grofsen Menge von Chlor hüten, namentlich wenn die Lösung schon vor dem Einleiten des Gases Ammoniaksalze enthält, wegen der möglichen Bildung des gefahrvollen Chlorstickstoffs.

Bei geringem Mangangehalt kann man auch die Lösung mit viel Salmiak versetzen, mit Ammoniak übersättigen, durch Oxalsäure den Kalk und dann durch Schwefelammonium das Mangan fällen. Ist letzteres in gröfserer Menge vorhanden, so schlägt man es zuerst aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium nieder, filtrirt bei abgehaltener Luft und fällt dann den Kalk durch Oxalsäure. In diesem Falle wird das Mangan meistens etwas Kalk enthalten. Diese letztere Methode wendet man auch bei der Trennung der Strontianerde an.

Baryterde wird leicht und vollkommen durch Schwefelsäure von dem Mangan getrennt. *V.*

Manganblende s. Manganglanz.

Manganbromür, Mn Br. Wenn gepulvertes Mangan in Bromdampf erhitzt wird, so bildet sich eine blassrothe geschmolzene Masse von Manganbromür. Uebergiefst man kohlensaures Manganoxydul mit Bromwasserstoffsäure, so löst es sich unter Kohlensäure-Entwickelung. Durch Abdampfen erhält man dann kleine rothe, leicht zerfliefsliche Krystallnadeln von wasserhaltigem Brommangan. Diese verlieren durch vorsichtiges Erhitzen bei abgehaltener Luft zuerst das Krystallwasser und hinterlassen blass rosenrothes wasserfreies Manganbromür. An der Luft geglüht, zerfällt dasselbe in Bromdampf und Manganoxyd-Oxydul. Durch Schwefelsäure wird das Brom zum Theil als Bromwasserstoff, zum Theil als Bromdampf daraus abgeschieden (Löwig).

Uebergiefst man Manganoxydul mit Bromwasser, so löst sich Manganbromür und Manganoxydhydrat bleibt zurück (Balard). *V.*

Manganchlorid, Mn_2Cl_3, erhält man in Auflösung, wenn Manganoxyd in der Kälte mit concentrirter Salzsäure übergossen wird. Es bildet eine intensiv braungefärbte Lösung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abdunstet, bei gelindem Erwärmen oder Verdunsten aber nur Manganchlorür hinterlässt. Sonnenlicht, alle desoxydirenden Körper, hineingebrachte Metalle bewirken dieselbe Reduction.

Aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoffgas wird Schwefelsäure, aus Weinsäure Kohlensäure gebildet. Durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser wird Manganoxyd gefällt und Chlorür bleibt in Lösung (Forchhammer).

Leitet man in eine bis zu + 5⁰ abgekühlte Lösung von 1 Thl. Manganchlorür in 19 Thln. Wasser Chlor, so erstarrt die Flüssigkeit allmälig zu einer gelben krystallinischen Masse, die jedoch bei einer wenig erhöhten Temperatur gröfstentheils schmilzt (John). Diese Krystalle zerfliefsen sehr leicht an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit. Bei gelindem Erwärmen zersetzen sie sich wie die Lösung des Oxyds in Salzsäure. *V.*

Manganchlorür, MnCl. Diese Verbindung des Mangans mit Chlor ist weit beständiger, als die vorhergehende. Sie bildet sich stets, wenn irgend eine Oxydationsstufe des Mangans unter Erhitzung in Salzsäure gelöst wird, und lässt sich durch Abdampfen aus solchen Lösungen, mit Krystallwasser verbunden, krystallisirt erhalten. Die Krystalle hinterlassen beim Erwärmen unter Luftabschluss wasserfreies Chlorür. Direct bildet sich dieses, wenn Mangan in Chlorgas gebracht wird, wobei die Verbindung unter Feuererscheinung stattfindet, oder wenn man über kohlensaures Manganoxydul oder über Oxyd-Oxydul zuerst bei gelinder, dann bis zu schwacher Glühhitze gesteigerter Temperatur trockenes Salzsäuregas leitet. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr absorbirt wird und die Masse klar und farblos fliefst, was jedoch nur dann der Fall ist, wenn während des Schmelzens der Zutritt von Sauerstoff ausgeschlossen war; sonst ist sie bräunlich. Man lässt in dem Salzsäuregas erkalten, und verjagt den Ueberschuss nach dem Erkalten durch getrocknete Luft. Nach Rose erhält man es in mit Kohle gemengten gelben Krystallen, wenn Manganoxydul, mit Kohle vermischt, in starker Glühhitze einem Strom von Chlorgas ausgesetzt wird. Erhitzt man in langsam steigender Temperatur ein Gemenge von Superoxyd mit Salmiak, so bildet sich dieselbe Verbindung.

Sie ist blass rosenroth, von blätterig-krystallischem Gefüge, schmilzt in der Glühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit und ist bei einer den Schmelzpunkt des Glases nicht übersteigender Hitze nicht flüchtig. In feuchter Luft geglüht, lässt sie Salzsäuregas entweichen und hinterlässt Manganoxyd-Oxydul. Wasserstoffgas wirkt auch bei dieser Temperatur nicht darauf ein, Phosphorwasserstoff aber bildet Phosphormangan unter Entweichen von Salzsäure. Mit Schwefel gemengt, entsteht beim Erhitzen theilweise Schwefelmangan.

Frei von den meisten fremden Beimengungen kann man dieses Salz aus dem Braunstein erhalten, wenn man denselben zuerst im fein gepulverten Zustande mit Salpetersäure extrahirt und dadurch Kalk, Baryt, Kupfer, Kobalt auflöst, dann den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak langsam bis zum Glühen erhitzt und den Rückstand mit Wasser auszieht. (Bei dem angewandten Ueberschuss von Braunstein verbindet sich das Chlor nur mit dem Mangan). Oder man löst den gereinigten Braunstein in erhitzter Salzsäure, dampft die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen ein und setzt kohlensaures Manganoxydul hinzu, welches das etwa noch in Auflösung vorhandene Eisenoxyd niederschlägt.

Zur Bereitung von Manganchlorürlösung — um daraus andere reine

Manganpräparate darzustellen — verwendet man zweckmäfsig die Rückstände von der Chlorbereitung mit Salzsäure und Braunstein. Man kocht die meist sehr sauren Flüssigkeiten so lange mit dem ungelöst gebliebenen Braunstein ein, bis der gröfste Theil der Säure gesättigt und verjagt worden ist, und fügt dann zu der Flüssigkeit so viel kohlensaures Natron oder Kali, dass etwas Manganoxydul gefällt wird, kocht nochmals auf und filtrirt. Kupfer, Eisen u. a., welche sich in Lösung befanden, werden dadurch vollständig niedergeschlagen, und Schwefelwasserstoff giebt einen ganz rein fleischrothen Niederschlag. Die Darstellung des kohlensauren Manganoxyduls bewirkt man dann am besten durch Fällung mit einer nicht ganz genügenden Menge von kohlensaurem Alkali, so dass ein kleiner Theil des Mangans gelöst bleibt. Etwa vorhandener Kalk und Baryt werden alsdann nicht niedergeschlagen.

Das Manganchlorür erhitzt sich beim Uebergiefsen mit Wasser und löst sich leicht auf. Aus den Lösungen des Manganchlorürs krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten ein Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in rosenrothen 4seitigen Tafeln (Brandes) von 1,56 specif. Gewicht, brennendem, hinterher salzigem Geschmack. Nach Graham enthalten die Krystalle 6 Aeq. Wasser, von denen 2 Aeq. bei gelindem Erwärmen oder über Schwefelsäure entweichen. 1 Aeq. des Krystallwassers entweicht nicht, selbst bei längerem Erwärmen auf 100^0. Bei $+ 25^0$ zerfallen die Krystalle zu einem weifsen Mehl; bei 35^0 sintern sie zusammen; bei 50^0 bilden sie eine zähflüssige Masse, die in höherer Temperatur dünnflüssiger wird, und bei 106^0 kocht. Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser und erfordern davon bei $+ 10^0$ nur $^2/_3$ ihres Gewichtes. In Alkohol sind sie ebenfalls leicht löslich, Alkohol von 75 Proc. nimmt bei $+ 10^0$ mehr als $^1/_3$ seines Gewichtes auf, im Kochen über die Hälfte. Die alkoholische Lösung ist grün, liefert aber beim Verdunsten farblose Krystalle mit 4 Aequiv. Wassergehalt. Die wasserfreie Verbindung, in kochendem absoluten Alkohol bis zur Sättigung gelöst, krystallisirt beim Erkalten; beim Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man noch mehr Krystalle, welche 0,4 Theile ihres Gewichtes Alkohol enthalten.

Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung vou Manganchlorür wird dieses nicht verändert; wird aber der Lösung zugleich ein alkalisches Chlorür, Chlorkalium, Chlorbarium u. s. w. zugesetzt, so bildet sich ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat (Sobrero und Selmi). Chlorwasser, welches vom Sonnenlicht getroffen ist, daher Salzsäure und unterchlorige Säure enthält, bewirkt dieselbe Oxydation (Millon).

Ammonium-Kupferchlorür bildet sich, wenn ein Gemenge von Salmiak- und Manganchlorür-Lösung zur Krystallisation verdampft wird. Bei Luftausschluss wird die Lösung dieses Salzes durch Ammoniak nicht gefällt; bei Einwirkung der Luft aber trübt sie sich bald und setzt braunes Oxydhydrat ab.

Quecksilber-Manganchlorür, Mn Gl + Hg Gy. Wenn man Lösungen von Quecksilbercyanid und Manganchlorür, zu gleichen Aequivalenten gemischt, der freiwilligen Verdunstung überlässt, so schiefst die Doppelverbindung in farblosen vierseitigen Tafeln an, welche an der Luft leicht verwittern und sehr löslich in Wasser sind (Poggiale). *V.*

Mangancyanid. Das Mangancyanid ist im freien Zustande nicht bekannt, in Verbindung mit Cyankalium als

Kalium-Mangancyanid: $3KCy \cdot Mn_2Cy_3$, lässt es sich aber leicht darstellen, wenn man ein neutrales Manganoxydulsalz mit sehr viel überschüssiger Cyankaliumlösung versetzt und bei freiem Luftzutritt in der Wärme verdampft. Man kann auch kohlensaures Manganoxydul in Cyankalium auflösen oder essigsaures Manganoxydul mit viel Blausäure versetzen, durch Kali neutralisiren und abdampfen. Bei letzterem Verfahren ist die Bildung der Verbindung durch ein plötzliches Braunwerden der Lösung bemerkbar (Rammelsberg). Dabei setzt sich Manganoxydhydrat ab, bei abgehaltener Luft durch Wasserzersetzung unter Wasserstoffgasentwickelung gebildet. Die braune Lösung liefert beim Verdunsten kleine, braunrothe, wasserfreie Krystalle. Die Lösung bräunt sich an der Luft und setzt allmälig Oxydhydrat ab, schneller geschieht dies bei öfterem Verdampfen und Auflösen (Gmelin). Bis 200° erhitzt, entwickeln die Krystalle Blausäure und hinterlassen einen braunrothen Rückstand. Wasser und Weingeist zerlegen die Krystalle theilweise, sie müssen daher in wässerigem Cyankalium gelöst werden.

Ihre Lösung fällt Eisenoxydulsalze hellblau, Bleisalze braun, Kupferoxydsalze grau, neutrales salpetersaures Silberoxyd gelbbraun, die saure Lösung dieses Salzes aber zinnoberroth. Diese Farbe geht jedoch beim Waschen in Braun über. Eisenoxydsalze werden davon nicht gefällt. Manganoxydulsalze erzeugen damit einen rothgelben Niederschlag, bestehend aus Mangancyanür-Cyanid, $3MnCy \cdot Mn_2Cy_3$ (Rammelsberg). *V.*

Mangancyanür, $MnCy$. Diese Verbindung wird als graugelber Niederschlag erhalten, wenn neutrale Manganoxydulsalzlösungen mit Cyankalium gefällt werden. Der Niederschlag ist sehr voluminös, bräunt sich in Berührung mit der Luft, und löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium. Von Säuren wird das Mangancyanür leicht zersetzt.

Kalium-Mangancyanür, $2KCy \cdot MnCy$, kann in fester Form nicht erhalten werden, weil es sich bei dem Verdampfen der Lösung von Mangancyanür in Cyankalium oxydirt, wobei Manganoxydhydrat ausgeschieden wird und Kalium-Mangancyanid gelöst bleibt. Die frische Lösung lässt aber bei Zusatz von wenig Säure Mangancyanür niederfallen. Schwefelmangan löst sich im frischgefällten Zustande sparsam in erwärmter Cyankaliumlösung, indem sich Schwefelkalium und Kalium-Mangancyanür bildet (Fresenius und Haidlen). *V.*

Manganeisen (*Manganesian Iron-ore*) ist, nach Thomson, ein aus 75,50 Eisenoxydul, 22,65 Manganoxyd-Oxydul und 1,15 eisenhaltiger Titansäure bestehendes Mineral, welches zu Sterling in Massachusets vorkommen soll. Möglicherweise ist dasselbe nichts als ein Magneteisenstein, in welchem ein Theil des Eisens durch Mangan ersetzt ist. Hierfür spricht auch die Krystallform desselben; angeblich ein reguläres Octaëder. Specif. Gew. = 5,079, schwarz, von metallischem Glanze. Strich: roth, nur schwach auf die Magnetnadel wirkend. — Ein dem Manganeisen in chemischer Beziehung nahe stehendes Mineral ist der sogenannte Neukirchit, von Neukirchen im Elsass.

Bayerische Staatsbibliothek München

Nach einer Analyse von Muri besteht derselbe aus 56,30 Manganoxyd, 40,35 Eisenoxyd und 6,70 Wasser. Der sich hierbei ergebende Ueberschuss von mehr als 3 Proc. dürfte zum Theil darin begründet seyn, dass ein Theil des Eisens und vielleicht auch Mangans als Oxydul vorhanden ist. Das Mineral bildet schwarze nadelförmige Krystalle, welche auf faserigem Rotheisenstein aufgewachsen sind. *Th. S.*

Manganepidot s. Epidot.

Manganerze. Die wichtigsten Manganerze sind folgende:

1) Pyrolusit (nebst Polianit)	MnO_2
2) Braunit	Mn_2O_3
3) Hausmannit	$MnO . Mn_2O_3$
4) Manganit	$Mn_2O_3 + HO$
5) Crednerit	$3 CuO . 2 Mn_2O_3$
6) Psilomelan	$RO . 2 MnO_2 + HO$
7) Manganspath	$MnO . CO_2$
8) Mangankiesel (Mangan-Augit)	$3 MnO . 2 SiO_3$
9) Manganglanz	MnS.

Beim Psilomelan besteht RO hauptsächlich aus MnO und BaO oder KO. Für die technische Anwendung von Wichtigkeit sind besonders die am häufigsten vorkommenden Manganerze: Pyrolusit, Manganit und Psilomelan. Aufser in den genannten Erzen findet sich das Mangan in einer grofsen Anzahl von Mineralien als Nebenbestandtheil; namentlich als Manganoxydul verschiedene isomorphe Basen ersetzend. Die oxydischen Manganerze (1 — 6), sowie der Manganspath, dürften in den meisten Fällen durch Quellenwirkung entstanden seyn. *Th. S.*

Manganesium syn. mit Mangan.

Manganfluorid, Mn_2F_3. Wird feingepulverter Braunstein mit überschüssiger Flusssäure digerirt, so bildet sich eine tiefdunkelrothe Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung dunkelbraune, mit rubinrother Farbe durchsichtige, ein rosenrothes Pulver gebende Krystalle liefert. Diese sind bei Anwendung von sehr wenig Wasser unzersetzt löslich; durch Verdünnung zerfällt die Lösung in eine saure gelöst bleibende, und in eine basische Verbindung (Oxyfluorid). Ammoniak fällt aus der Lösung Manganoxydhydrat. *V.*

Manganfluorür, MnF, wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in überschüssiger, wässeriger Flusssäure. Wenn die überschüssige Säure verdampft, fällt das Salz in kleinen undeutlichen amethystrothen Krystallen nieder. Nur bei Gegenwart von freier Säure sind sie in Wasser löslich. Selbst durch Glühhitze werden sie nicht zerlegt. *V.*

Manganglanz (Manganblende). Nach Arfvedson's Analyse von der Zusammensetzung MnS. Krystallisirt in Würfeln, und ist parallel den Würfelflächen spaltbar. Von eisenschwarzer bis dunkel stahlgrauer oder von bräunlich schwarzer Farbe. Strich: lauchgrün, kaum von der Härte des Flussspaths. Findet sich auf den tellurerzführenden Gängen zu Nagyag in Siebenbürgen und an einigen anderen Orten. *Th. S.*

Bayerische Staatsbibliothek München

Manganit s. Braunstein.

Manganjodid. Wenn feingepulverter Braunstein mit Jodwasserstoffsäure digerirt wird, so bildet sich eine dunkelgelbrothe Flüssigkeit. Durch Erwärmung zersetzt sie sich in freies Jod und Manganjodür (Lassaigne). *V.*

Manganjodür, Mn I. Beim Verdampfen einer Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in Jodwasserstoffsäure erhält man es als weifse krystallinische Salzmasse, die leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, in Wasser löslich ist, aus dieser Lösung beim Verdampfen in nadelförmigen Krystallen anschiefst, und längere Zeit der Luft dargeboten, unter Absatz brauner Flocken sich theilweise zersetzt. Das Manganjodür kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bei Luftabschluss geschmolzen werden, die Einwirkung der Luft aber veranlasst bei dieser Temperatur ein Zerfallen in Joddampf und Manganoxyd-Oxydul. Brom, Chlor, concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es unter Abscheidung von Jod. *V.*

Mangankiesel, Kieselmangan. Unter dieser Benennung begreift man eine Reihe von Manganoxydul-Silicaten, welche, soweit die chemische Analyse bisher darüber Aufschluss gegeben hat, in folgende Abtheilungen gebracht werden können.

1) Mangan-Augit, rother Mangankiesel, zweidrittel-kieselsaures Manganoxydul, ist ein Augit von der Formel $3\,MnO\ .\ 2\,SiO_3$, worin MnO mehr oder weniger durch CaO und FeO vertreten ist. Der eigentlich sogenannte rothe Mangankiesel von Längbanshyttan in Schweden besteht, nach Berzelius, aus 48,00 Kieselerde, 49,04 Manganoxydul, 3,12 Kalkerde und 0,22 Talkerde, ist also fast reines $3\,MnO\ .\ 2\,SiO_3$. In dem rothen Mangankiesel von St. Marcel in Piemont fand Ebelmen etwas mehr Kalkerde, nämlich 5,48 Procent. Der Bustamit enthält nach einer Analyse von Dumas: 48,90 Kieselerde, 36,06 Manganoxydul, 14,57 Kalkerde, 0,81 Eisenoxydul, was annähernd zu der Formel $2\,(3\,MnO\ .\ 2\,SiO_3) + 3\,CaO\ .\ 2\,SiO_3$ führt. Der Mangan-Augit von Franklin in New-Yersey (wozu auch der sogenannte Fowlerit zu rechnen), enthält, nach Thomson, 6,76—13,50 Eisenoxydul und keine Kalkerde. Einen körnigen, rosenrothen Mangankiesel von Algier fand Ebelmen zusammengesetzt aus: 45,49 Kieselerde, 39,46 Manganoxydul, 6,42 Eisenoxydul, 4,66 Kalkerde und 2,60 Talkerde (s. Augit).

2) Drittel-kieselsaures Manganoxydul, schwarzer Mangankiesel. Klaproth fand in dem schwarzen Mangankiesel von Klapperud in Dalekarlien (Schweden): 25,0 Kieselerde, 55,8 Manganoxydul und 13,0 Wasser. Berzelius leitet aus dieser Zusammensetzung die Formel $3\,MnO\ .\ SiO_3 + 3\,\text{H}O$ ab, welche jedoch unsicher seyn dürfte, da die Analyse 6,2 Proc. Verlust ergeben hat. Einen braunrothen Mangankiesel von Franklin in New-Yersey hat Thomson untersucht und denselben aus 29,64 Kieselerde, 66,60 Manganoxydul, 0,92 Eisenoxyd und 2,70 Wasser zusammengesetzt gefunden, was ziemlich nahe der Formel $3\,MnO\ .\ SiO_3$ entspricht. Ein Mineral, welches Breithaupt Tephroit genannt hat, besteht, nach Rammelsberg[1]),

[1]) Dessen Handwörterb. Supplem. I, S. 80.

aus 28,66 Kieselerde, 68,88 Manganoxydul und 2,92 Eisenoxydul; stimmt also nahe mit jenem von Thomson analysirten schwarzen Mangankiesel von New-Yersey überein, in welchem ein kleiner Theil des Manganoxyduls durch Wasser vertreten zu seyn scheint.

3) Verschiedene andere Manganoxydul-Silicate. Zu diesen zum Theil noch nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmten Mineralien gehören besonders folgende. — Shepard's Troostit, welcher zufolge Thomson's[1]) Analyse besteht aus: 30,650 Kieselerde, 46,215 Manganoxydul, 15,450 Eisenoxyd und 7,300 Wasser nebst etwas Kohlensäure (Summa 99,615). Da das Mineral gewöhnlich von blass spargelgrüner Farbe ist, aufserdem aber auch gelb und röthlich braun angetroffen wird, so hat es mehr Wahrscheinlichkeit, dass das Eisen ursprünglich im Zustande des Oxyduls in ihm vorhanden sey. Die entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse für beide Annahmen sind:

SiO_3	: MnO	: Fe_2O_3	: HO
15,91	10,35	4,64	6,94
		FeO	
15,91	10,35	3,09	6,94

Durch die Annahme von Eisenoxyd wird das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : MnO : Fe_2O_3$ annähernd $= 15 : 10 : 5$, also $= 3 : 2 : 1$, während der Sauerstoffgehalt des Wassers nicht zu diesem einfachen Verhältnisse passt. Es liefse sich hieraus also die Formel

$$2\,(3\,MnO\,.\,SiO_3) + Fe_2O_3\,.\,SiO_3 + x\,HO$$

entwerfen, bei welcher die nähere Bestimmung der Wassermenge späteren Analysen überlassen bleiben muss. Nimmt man dagegen das Eisen als Oxydul an und betrachtet das Wasser als eine mit dem Eisenoxydul isomorphe Base (s. Isomorphismus, polymerer), so erhält man: $SiO_3 : MnO : FeO : (HO) = 15{,}91 : 10{,}35 : 3{,}09 : 2{,}31$, und folglich $SiO_3 : MnO : (FeO) = 15{,}91 : 10{,}35 : 5{,}40 = 3 : 2 : 1$, was der einfachen Formel

$$2\,(3\,MnO\,.\,SiO_3) + 3\,(FeO)\,.\,SiO_3$$

entsprechen würde, nach welcher der Troostit also als ein wasserhaltiges drittel-kieselsaures Manganoxydul zu betrachten wäre. Hiermit stimmt in der That überein, dass Breithaupt's Tephroit (von Sparta in New-Yersey) von Shepard als eine Varietät des Troostit angesehen wird[2]). Der Troostit krystallisirt nach dem hexagonalen System in sechsseitigen Säulen mit Rhomboëder-Zuspitzung, spaltbar parallel den Säulenflächen. Härte: zwischen Apatit und Feldspath. Glanz: glasähnlich, ins Harzähnliche übergehend. Spec. Gew. = 3,014 — 3,034. Durchsichtig bis durchscheinend. Zu Sterling in New-Yersey in einem Lager von Urkalkstein vorkommend, begleitet von Franklinit. — Was die verschiedenen derben Mangansilicate vom Harze betrifft, welche man Hornmangan, Allagit, Photicit, Rhodonit, Hydropit u. s. w. genannt hat, so hat Rammelsberg[3]) zu zeigen gesucht, dass sie grofsentheils Gemenge von einem Manganoxydul-Silicat (wahrscheinlich Zweidrittel-Silicat), theils mit Quarzsubstanz, theils mit Manganoxyd und kohlensaurem Manganoxydul seyen; wogegen sich die kohlensäurefreien und daher wohl nicht gemengten Varietäten theils der Formel $MnO\,.\,SiO_3$, theils der Formel $MnO\,.\,2\,SiO_3$ nähern. Eine gelb-

[1]) Outlines I, 519. — [2]) Dana System of Mineralogy, 2. edit., p. 363. — [3]) Annalen der Physik, Bd. LXII, S. 145.

braune Varietät dieser letzteren, der Photicit, wurde in Rammelberg's Laboratorium von Simpson zerlegt und zusammengesetzt gefunden aus: 75,74 Kieselerde, 12,84 Manganoxydul, 1,46 Kalkerde, 1,44 Eisenoxydul, 1,50 Talkerde und 8,69 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältnisse von $SiO_3 : RO : HO = 39{,}33 : 4{,}23 : 7{,}70$, welches in dieser Gestalt zu durchaus keiner Formel führt. Betrachtet man aber das Wasser als basisches, isomorph mit RO, so erhält man $SiO_3 : (RO) = 39{,}33 : 6{,}80$ und die Formel $(MnO) . 2SiO_3$, übereinstimmend mit dem eben erwähnten wasserfreien Manganoxydul-Doppel-Silicate. Berücksichtigt man jedoch, dass die Kalkerde wahrscheinlich isomorph mit Manganoxydul ist, während Eisenoxydul, Talkerde und basisches Wasser unter sich isomorph sind, so ergiebt sich die Sauerstoff-Proportion $SiO_3 : MnO, CaO : FeO, MgO\ (HO) = 39{,}33 : 3{,}30 : 3{,}50$, welche in dieser Gestalt zur Formel

$$\left.\begin{matrix} MnO \\ CaO \end{matrix}\right\} 2SiO_3 + \left.\begin{matrix} FeO \\ MgO \\ (HO) \end{matrix}\right\} 2SiO_3$$

führt, die ein Sauerstoff-Verhältniss von 39,33 : 3,28 : 3,28 bedingt. — Einige andere Manganoxydulsilicate, wie namentlich der Marcelin Beudant's (von St. Marcel in Piemont) und das Mangansilicat von Tinzen in Graubündten, sind nach den Analysen von Damour[1]) und Schweizer[2]) wahrscheinlich nichts als Gemenge von Manganoxyd mit Mangansilicat, und zwar ersteres Mineral entschieden ein Gemenge von Braunit (s. d.) mit Manganoxydul-Silicat. Ein derartiges inniges Gemenge von Braunit und Mangan-Augit findet sich unter anderen auch zu Botnedalen in Tellemarken, Norwegen[3]).

Nach diesem Ueberblicke stellt es sich heraus, dass im Ganzen folgende Manganoxydul-Silicate mit mehr oder weniger Sicherheit als nachgewiesen betrachtet werden können.

$MnO . 2SiO_3$ (Mangansilicate vom Harz)
$(MnO) . 2SiO_3$ (Photicit)
$MnO . SiO_3$ (Mangansilicate vom Harz)
$3MnO . 2SiO_3$ (Mangan-Augit, Bustamit, Fowlerit)
$3MnO . SiO_3$ (Tephroit)
$3(MnO) . SiO_3$ (Troostit).

Nicht unwahrscheinlich ist es, dass aufser diesen Silicaten noch eins von der Form $MnO . SiO_3 + 3MnO . 2SiO_3$ vorkommen dürfte, welches also der Hornblende entsprechen würde. *Th. S.*

Manganoxyd, Mn_2O_3. In der Natur kommt diese Verbindung bisweilen in Quadratoctaëdern krystallisirt vor unter dem Namen Braunit (s. d.), beinahe mit Metallglanz bräunlich schwarz, beim Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver gebend. Dieselben Eigenschaften besitzt das amorphe, derbe, oder in tropfsteinartiger Form vorkommende Oxyd, Psilomelan, Hartmangan, schwarzer Glaskopf, Schwarzeisenstein genannt. Zum Theil sind diese Mineralien Gemenge von Oxyd mit Superoxyd. Letzteres liefert aber beim Zerreiben ein völlig schwarzes Pulver, was als ein unterscheidendes Kennzeichen betrachtet werden muss.

[1]) Ann. d. min., 4. sér. T. I. und Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 234. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 278. — [3]) Th. Scheerer in Annalen der Physik. Bd. LXV, S. 281.

Auf künstlichem Wege erhält man das Manganoxyd durch gelindes Glühen von salpetersaurem Oxydulsalz, von Superoxyd oder von Oxydhydrat. Aus der letzten Verbindung möchte es bei vorsichtiger Behandlung am reinsten darzustellen seyn. Sobald etwas zu stark erhitzt wird, entweicht Sauerstoff und es bleibt Oxyd-Oxydul zurück. Das künstlich dargestellte Oxyd bildet ein schwarzes Pulver. *V.*

Manganoxydhydrat, $Mn_2O_3 . HO$, kommt in der Natur in grofsen stahlgrauen Krystallen vor als Manganit oder Glanzmangan, häufig eingesprengt in Superoxyderzen. Das Pulver des natürlichen Oxydhydrates ist rothbraun. Im erdigen Zustande wird es Wad genannt.

Auf künstlichem Wege erhält man es als braunes Pulver, wenn man das Oxydulhydrat im feuchten Zustande der Luft aussetzt, oder wenn man in Wasser, worin kohlensaures Oxydul suspendirt ist, eine ungenügende Menge Chlor leitet, die Flüssigkeit abgiefst und den noch kohlensaures Oxydul enthaltenden, braunen Rückstand mit sehr verdünnter Salpeter- oder Essigsäure in der Kälte digerirt, um das Oxydul zu entfernen. Auf die letztere Weise dargestellt, ist es leicht mit Superoxydhydrat verunreinigt.

Es bildet ein dunkelbraunes sehr abfärbendes und leichtes Pulver, welches zwar nicht im Wasserbade, aber bei gesteigerter Temperatur seinen Wassergehalt verliert. Beim Kochen mit mäfsig concentrirter Salpetersäure zerfällt es in sich lösendes Oxydul und zurückbleibendes Superoxydhydrat (Berthier). *V.*

Manganoxyd-Oxydul, rothes Manganoxyd, $MnO . Mn_2O_3$, kommt in der Natur als Hausmannit vor, welcher beim Zerreiben ein braunes Pulver giebt.

Auf künstlichem Wege ist diese Oxydationsstufe des Mangans von allen am leichtesten zu erhalten. Sie bildet sich sowohl durch starkes Glühen des Oxyduls oder des kohlensauren und salpetersauren Oxyduls an der Luft, als auch unter Sauerstoffentwickelung durch heftiges Glühen aller höheren Oxydationsstufen des Mangans. Setzt man Manganmetall der Einwirkung feuchter Luft aus, so zerfällt es unter Entwickelung von Wasserstoff zu einem rothbraunen Pulver. Dieses enthält etwas Kohle, Silicium und metallisches Mangan neben dem Oxyd-Oxydul; dann mit Salzsäure behandelt, entwickelt es zuerst Wasserstoff, löst sich mit brauner Farbe gröfstentheils auf, und beim Erwärmen wird Chlor frei. Wird Mangan an der Luft erhitzt, so geht es rasch, jedoch ohne Feuererscheinung, in Oxyd-Oxydul über, in Sauerstoff aber unter Erglühen. Manganoxydul verwandelt sich im feuchten Zustande schnell, wenn es bei der Siedhitze getrocknet wurde langsamer, in Oxyd-Oxydul. Bei Luftabschluss bis zum Weifsglühen erhitzt, bleibt es unverändert. Bei gelinder Wärme getrocknetes Manganoxydul verglimmt, wenn es mit einer glühenden Kohle berührt wird, zu Oxyd-Oxydul; wird Oxydul in einem Strom von Wasserdampf geglüht, so entsteht unter Wasserstoffentwickelung ebenfalls Oxyd-Oxydul. Wird es, mit Kohle gut gemengt, zum Weifsglühen erhitzt, so erhält man Manganmetall. Mit kochender Salpetersäure behandelt, wird das Oxydul gelöst und Superoxyd bleibt zurück, verdünnte kochende Schwefelsäure wirkt ebenso, Salzsäure löst es vollständig unter Chlorentwickelung; concentrirte Schwefelsäure bildet schwefelsaures Oxydulsalz unter Sauerstoffentbindung. *V.*

Manganoxyd-Oxydulhydrat erhält man durch Fällung von Manganoxyd-Oxydulsalzen mit Natron oder Kalihydrat als braunen Niederschlag. *V.*

Manganoxyd-Oxydulsalze. Das Manganoxyd-Oxydul löst sich unzersetzt in heifser concentrirter Phosphorsäure (L. Gmelin). Beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Verdampfen der Lösung, erhält man Krystalle von wechselnder Zusammensetzung, die, nach Herrmann, 24,8 bis 37,3 Proc. Manganoxyd enthalten. Das in Wasser nicht lösliche pfirsichrothe Pulver ist nach demselben der Formel $Mn_2O_3 . 3PO_5 + 2HO$ entsprechend zusammengesetzt. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure ist das Oxyd-Oxydul ebenfalls löslich, ohne jedoch die Säuren zu neutralisiren, da nur wenig Basis aufgenommen wird. Die Lösungen sind roth; aufser der Lösung in Phosphorsäure kann keine derselben erhitzt, oder auch nur mit Wasser verdünnt werden, ohne dass Reduction stattfindet. Man würde diese Flüssigkeiten als Gemische von Oxydsalz und Oxydulsalz betrachten können, wenn überhaupt das Oxyd für sich in concentrirten Säuren löslich wäre. *V.*

Manganoxydsalze. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache, dem Eisenoxyd, der Thonerde und dem Chromoxyd isomorphe Salzbase, welche mit den Säuren dunkel violette Salzlösungen liefert. Die Manganoxydsalze sind in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit wenig bekannt. Kalte verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Oxyd mit intensiv violettrother Farbe. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure aber entweicht Sauerstoff, die Lösung entfärbt sich und enthält nur noch Oxydulsalz. Salzsäure erzeugt damit in der Wärme freies Chlor und in der Lösung bleibt Manganchlorür. Salpetersäure soll salpetersaures Oxydulsalz bilden und Superoxydhydrat hinterlassen. In einigen Doppelverbindungen, wie z. B. im Manganalaun, ist das Oxyd weniger lose gebunden. — Es macht den färbenden Bestandtheil mancher amethystfarbenen Mineralien aus.

Sowohl Ammoniak wie kohlensaurer Kalk und Baryt fällen das Oxyd schon in der Kälte vollständig aus seinen Lösungen. Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure liefern bei ihrer Einwirkung auf Manganoxydhydrat Kohlensäure und Oxydulsalz. *V.*

Manganoxydul, MnO. Wenn Manganoxydulhydrat, kohlensaures oder kleesaures Manganoxydul bei abgehaltener Luft schwach geglüht, oder besser, wenn Manganoxydul oder die vorhergenannten Verbindungen in einem Strome von Wasserstoff bis zu gelindem Glühen erhitzt werden, so erhält man reines Manganoxydul. Nach Berthier soll auch Oxyd-Oxydul, Oxyd und Superoxyd durch gelinde Weifsglühhitze, zu Oxydul reducirt werden. Die beste Darstellungsmethode ist von Liebig und Wöhler angegeben. Braunstein, dem man durch Salpetersäure einen etwaigen Kalk- oder Barytgehalt entzogen hat, mengt und erhitzt man mit einer nicht ganz genügenden Menge von Salmiak, so dass noch ein Theil des Superoxyds unreducirt bleibt und kein Chlor zur Verbindung vorfindet. In diesem Fall ist alles Chlor an Mangan gebunden und die übrigen beigemengten Metalle in unlöslichem Zustande vorhanden. Das Manganchlorür löst man in Wasser,

verdunstet die Lösung zur Trockne, setzt etwas Salmiak zu und schmilzt. Der Salmiak reducirt das durch Einwirkung der Luft etwa gebildete Oxyd. Man mengt gleiche Theile dieses geschmolzenen Manganchlorürs und trockenen kohlensauren Natrons mit etwas Salmiak und erhitzt bis zum Schmelzen. Die gepulverte Masse wird mit Wasser vollkommen ausgelaugt.

Es ist ein graugrünes Pulver, welches, nach Depretz, vor dem Essenfeuer zu einer schön grünen Masse zusammenschmelzen soll. Es verliert durch keine Glühhitze Sauerstoff; in Schwefelwasserstoff erhitzt, bildet es Wasser und Schwefelmangan; mit Schwefel zusammengeschmolzen, entweicht schweflige Säure und Manganoxydul-Schwefelmangan bleibt zurück. *V.*

Manganoxydulhydrat bildet sich, wenn Manganoxydulsalze durch kaustisches Kali oder Natron gefällt werden, als weifser, voluminöser, flockiger Niederschlag. Beim Auswaschen bräunt er sich allmälig, indem sich Oxydhydrat bildet. Chlorwasser oder Chlorkalklösung bewirkt sogleich dieselbe Erscheinung. Wäscht man den Niederschlag mit siedendem Wasser in einem Apparate, der den Luftzutritt möglichst verhindert, trocknet ihn mit derselben Vorsicht, erhitzt ihn dann in einem Strom von Wasserstoff gerade nur soviel, dass er alles Wasser verliert und lässt ihn darin erkalten, so verglimmt er bisweilen, sobald er an die Luft gebracht wird. Legt man eine glühende Kohle daran, so findet das Verglimmen durch die ganze Masse hindurch statt, indem sich Oxydhydrat bildet. *V.*

Manganoxydulsalze. Das Manganoxydul verbindet sich mit den meisten Säuren und neutralisirt sie ziemlich vollständig. Viele der Salze sind in Wasser auflöslich, und schmecken zusammenziehend; die darin unlöslichen werden fast alle von Salzsäure gelöst.

Das Oxydul geht in den aufgelösten Salzen weder durch den Einfluss von Luft, noch von Salpetersäure oder Chlor in eine höhere Oxydationsstufe über, dagegen wird dies durch chlorige Säure (Balard und Millon) und Bromsäure (Rammelsberg), sowie durch chlorsaures Kali bei Gegenwart von freier Schwefelsäure (Simon) bewirkt. Ist aber Chlorkalium oder eine ähnliche Verbindung in der Lösung enthalten, so entsteht beim Einleiten von Chlor ebenfalls Superoxydhydrat (Sobrero und Selmi). Kein anderes Metall kann das Mangan aus seinen Lösungen im metallischen Zustande fällen, da es in so feiner Vertheilung das Wasser jedenfalls selbst zersetzen würde.

Kaustisches Kali und Natron schlagen aus seinen Lösungen das Manganoxydulhydrat vollständig nieder. Durch den Einfluss der Luft bräunt es sich rasch. Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Manganoxydul auch in der Kälte vollständig, doppelt kohlensaure Alkalien nur concentrirte Manganoxydullösungen; sehr verdünnte trüben sich erst nach einiger Zeit, setzen aber allmälig unter Entweichen von Kohlensäure alles Mangan als einfach-kohlensaures Salz ab. Dieses oxydirt sich an der Luft weit langsamer und unvollständiger, als das Oxydulhydrat. In Salmiak ist das kohlensaure Salz nur wenig löslich. Kaustisches Ammoniak fällt aus neutralen Manganoxydulsalzen das Oxydul blofs zur Hälfte, die andere Hälfte bleibt in dem gebildeten Ammoniaksalz gelöst. Enthielt die Lösung an freier Säure eben soviel oder mehr

Säure als das Mangansalz, so wird durch Ammoniak aus demselben Grunde anfänglich gar kein Niederschlag erzeugt. Durch den Einfluss der Luft aber geht das Oxydul allmälig in Oxydhydrat über, welches, da es in Ammoniak unlöslich ist, sich als braunes Pulver absetzt. Kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde schlagen in der Kälte das Manganoxydul gar nicht, vollständig aber in der Siedhitze nieder. Phosphorsaure Alkalien fällen sehr schwerlösliches, an der Luft sich nicht bräunendes phosphorsaures Manganoxydul.

Die neutralen Manganoxydullösungen werden, selbst wenn die Säure Essigsäure ist, durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt, Schwefelammonium aber schlägt das Metall vollständig als Schwefelmangan mit fleischrother Farbe nieder; dies ist leicht in allen stärkeren Säuren, selbst in Essigsäure auflöslich, aber unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

Oxalsäure fällt aus concentrirten Manganoxydullösungen nach einiger Zeit ein krystallinisches oxalsaures Manganoxydul, aus verdünnteren Lösungen kann es durch oxalsaures Alkali gefällt werden, aber bei grofsem Ueberschuss des Fällungsmittels oder bei Gegenwart von Salmiak, entsteht kein Niederschlag. Das oxalsaure Manganoxydul ist in Schwefel- und Salzsäure sehr leicht, in Oxalsäure kaum etwas auflöslich.

Kaliumeisencyanür bildet ein weifsen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag; ist viel Salmiak oder ein grofser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden, so wird das Manganeisencyanür nicht durch Salzsäure aufgelöst (Otto). Kaliumeisencyanid bildet einen in Salzsäure unlöslichen braungelben Niederschlag. Durch chromsaures, benzoë- und bernsteinsaures Kali werden Manganoxydullösungen nicht gefällt.

Die Manganoxydulsalze wie überhaupt die Manganverbindungen lassen sich durch ihr charakteristisches Verhalten vor dem Löthrohr leicht erkennen. Bringt man nämlich eine manganhaltige Substanz, trocken mit kohlensaurem Natron gemengt, auf einem Platinblech durch die Oxydationsflamme oder mit Zusatz von etwas Salpeter zum Schmelzen, so färbt sich die Masse deutlich grün oder bläulichgrün, selbst wenn der Gehalt an Mangan nur $\frac{1}{100}$ Proc. beträgt. — Der Borax- nnd Phosphorsalzperle ertheilen die Manganverbindungen in der äufseren Flamme eine schöne amethystrothe Farbe, welche nach anhaltendem Blasen mit der inneren Flamme vollkommen wieder verschwindet. Durch zu starken Zusatz einer Manganverbindung zu einer Boraxperle wird dieselbe undurchsichtig schwarz; die Amethystfarbe derselben kommt aber deutlich zum Vorschein, sobald man sie heifs in feine Fäden zieht. *V.*

Manganoxysulfuret: MnO . MnS. Ein grünes Pulver, heller als das Schwefelmangan. Es bildet sich, wenn schwefelsaures Manganoxydul in einem Strome von Wasserstoff geglüht wird, und neben Schwefelmangan beim Glühen von einem Manganoxyd mit Schwefel. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht, erhitzt man es aber, so fängt es Feuer und verbrennt zu fast reinem Oxydul-Oxyd, namentlich wenn man zuletzt noch stark erhitzt. In Säuren ist es so leicht löslich, wie das auf trockenem Wege bereitete Schwefelmangan (Arfvedson). *V.*

Mangansäuren. Die beiden höchsten Oxydationsstufen des Mangans, die Verbindungen von 1 Aequiv. Mangan mit 3 Aeq. Sauerstoff und von 2 Aequiv. Mangan mit 7 Aequiv. Sauerstoff haben die Eigenschaften von Säuren und bilden, besonders mit den Alkalien, schön gefärbte, im Allgemeinen jedoch nicht sehr beständige Salze.

Mangansäure.

Formel der hypothetisch-wasserfreien Säure: MnO_3. Diese Säure hat im freien Zustande nicht dargestellt werden können. Sie bildet sich, wenn Mangansuperoxyd mit kaustischem Kali oder Natron geschmolzen wird. Bei Luftabschluss zerfällt das Superoxyd in Oxyd und Mangansäure ($3 MnO_2 = Mn_2O_3 + MnO_3$). Hat die Luft freien Zutritt oder setzt man dem Kalihydrat, nachdem es geschmolzen, in kleinen Portionen Salpeter oder chlorsaures Kali zu, so wird alles Mangan in Säure verwandelt, die dann mit dem Kali eine schwarze geschmolzene Masse bildet. Bei Anwendung von Oxydationsmitteln können die niedrigeren Oxyde des Mangans eben so gut wie das Superoxyd benutzt werden. Höchst wenig mangansaures Kali färbt grofse Mengen anderer Salze, mit denen es zusammen geschmolzen wird, sehr intensiv grün. Diese schwarze Masse ist bei den älteren Chemikern unter dem Namen Chamäleon minerale bekannt gewesen, so genannt wegen der Leichtigkeit, mit der ihre wässerige Lösung die Farbe verändert. Uebergiefst man nämlich dieselbe, wenn sie eine bedeutende Menge freien Alkalis enthält, mit etwas Wasser, so erhält man eine tief dunkelgrün gefärbte Lösung. Verdünnt man diese mit sehr viel Wasser, so wird sie roth und trübt sich durch Superoxyd, welches sich absetzt, unter Bildung von übermangansaurem Kali ($3 MnO_3 = MnO_2 + Mn_2O_7$). Lässt man die concentrirte Lösung an der Luft stehen, so dass sie Kohlensäure anziehen kann, so findet allmälig dieselbe Veränderung statt, und zuletzt entfärbt sie sich vollständig, indem alles Mangan sich als Superoxyd abscheidet und Sauerstoff entweicht, in dem Maafse als die anfangs gebildete Uebermangansäure von der Kohlensäure ihres Alkalis beraubt wird und sich zersetzt. Setzt man eine stärkere Säure der Lösung zu, so findet diese Umwandlung rascher statt. Alle desoxydirenden Substanzen, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, arsenige Säure, die meisten organischen Körper, Papier u. dergl. entfärben die Lösungen sogleich.

Mangansaure Salze. Nur die Verbindungen der Mangansäure mit Kali, Natron, Baryt und Strontian sind bekannt. Sie sind isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen (Mitscherlich).

Mangansaurer Baryt: $BaO . MnO_3$. Dies Salz erhält man durch Glühen von salpetersaurem Baryt mit Mangansuperoxyd oder besser, wenn man in ein bis zum Schmelzen erhitztes Gemenge von chlorsaurem Kali und Baryterdehydrat sehr feingeriebenen Braunstein einträgt und nach erfolgter Oxydation desselben das Chlorkalium mit Wasser auszieht.

Es ist ein in Wasser unlösliches grünes Pulver; im krystallinischen Zustande erhält man die Verbindung durch Vermischen einer Lösung von übermangansaurem Kali mit Barytwasser und Stehenlassen der Flüssigkeit in einem lose bedeckten Glase, wo sich kleine grüne Krystalle auf der Oberfläche abscheiden (Mitscherlich).

Mangansaures Kali: $KO . MnO_3$, wird erhalten, wenn 1 Thl.

Mangansuperoxyd in 2 — 3 Thln. schmelzendes Kalihydrat eingetragen wird. Die erkaltete dunkelgrüne Masse wird mit Wasser übergossen, welches mit Hinterlassung eines braunen, aus Oxyd und Superoxyd bestehenden Pulvers eine intensiv grüne Lösung bildet, die man hell abgiefst, da Filtration wegen der desoxydirenden Wirkung des Papiers nicht zulässig ist. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhält man aus der alkalischen Mutterlauge schöne grüne Krystalle. Werden sie auf einen porösen Ziegelstein gelegt, so saugt dieser die Mutterlauge und das bald zerfliefsende kohlensaure Kali auf.

Das mangansaure Kali ist nicht unzersetzt löslich in Wasser. Damit übergossen, zerfällt es in übermangansaures Kali und eine schwarze, krystallinische Verbindung von Kali mit Superoxyd. Wasser zieht alles Kali aus und hinterlässt Superoxydhydrat. In kaustischer Lauge aber ist es auflöslich. Wenn nicht viel kaustisches Kali dem Wasser zugefügt wird, aber doch so viel, dass eine grüne Lösung entsteht, so wird diese bisweilen durch Erwärmen roth und bleibt es auch nach dem Erkalten, färbt sich aber bei starkem Umrühren wieder grün.

Wenn eine sehr concentrirte grüne Lösung von mangansaurem Kali längere Zeit der Luft ausgesetzt wird und das Alkali Kohlensäure anzieht, so bilden sich bisweilen Krystalle, die Mitscherlich ihrer Form nach für saures mangansaures Kali ($KO . MnO_3 + HO . MnO_3$) hält.

Mangansaures Natron ist so leicht löslich, dass man es nicht im krystallisirten Zustande erhalten kann.

Uebermangansäure.

Formel der hypothetisch-wasserfreien Säure: $Mn_2 O_7$. Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Braunstein unter Zusatz von Salpeter bildet sich mangansaures Kali, welches beim Uebergiefsen mit viel Wasser in übermangansaurer Kali und Superoxyd zerfällt. Wenn in eine manganhaltige Lösung ein Ueberschuss von Chlor geleitet wird, oder wenn Manganoxydulsalz mit Schwefelsäure übergossen und mit zugesetztem Bleisuperoxyd digerirt wird, so bildet sich ebenfalls Uebermangansäure.

Wenn mangansaurer Baryt mit heifsem Wasser übergossen wird, dem man nur eine geringe Menge von Schwefelsäure beigemischt hat, so erhält man eine prachtvolle rothgefärbte Lösung von Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat setzt sich, mit etwas schwefelsauren Baryt vermengt, ab. Die helle Lösung giefst man ab, concentrirt sie durch Abdampfen und fällt dann durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus.

Ebenso lässt sie sich durch Zersetzung einer Auflösung von reinem übermangansauren Baryt mittelst Schwefelsäure erhalten. Sie ist in ihrer Lösung fast nicht beständiger als Wasserstoffsuperoxyd. Wärme von 36° — 40°, Sonnenlicht, organische Materien, freies Ammoniak entfärben die Lösung sehr rasch unter Fällung von Superoxydhydrat (Mitscherlich). Nach Hünefeld soll man die Uebermangansäure in der Wärme abdampfen und in krystallinischer Form erhalten können, wenn man die durch Zusammenerhitzen von Mangansuperoxyd mit salpetersaurem Baryt erhaltene grüne Masse mit soviel Phosphorsäure übergiefst, als zur Sättigung des Baryts erforderlich ist. Man

erwärmt die Masse, wobei sich keine Uebermangansäure zersetzen soll, lässt den phosphorsauren Baryt sich absetzen, verdampft die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne, löst in Wasser und verdampft wieder, wobei noch etwas phosphorsaurer Baryt abgeschieden wird. Nach nochmaligem Auflösen erhält man durch Abdampfen eine rothbraune strahlig-krystallinische Masse, in der Hünefeld weder Phosphorsäure noch Baryt auffand. Sie ist in Wasser leicht löslich. Mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen erhitzt, sollen carmoisinrothe Nadeln von Uebermangansäure und Schwefelsäure sublimiren, bei weiterem Erhitzen die Masse grün werden.

Diese Abweichung von Mitscherlich's Angaben macht es zweifelhaft, ob Hünefeld nicht etwa ein saures Barytsalz unter Händen gehabt hat, jedenfalls bedarf es der Untersuchung, woher die grofse Verschiedenheit in der Stabilität der beschriebenen Verbindungen rührt.

Die Uebermangansäure ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel. Die meisten Metalle, selbst Silber, werden dadurch oxydirt, alle niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle und der Metalloide in die höheren übergeführt, Schwefel, Phosphor, Kohle in die entsprechenden Säuren verwandelt. Ein Strom von Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff, sowie alle Wasserstoffsäuren, auch Schwefelkohlenstoff, reduciren die Uebermangansäure.

Uebermangansaure Salze. Die Uebermangansäure bildet ziemlich beständige Salze mit den meisten starken, nicht höher oxydirbaren Basen. Diese sind auffallender Weise isomorph mit den überchlorsauren Salzen, obwohl in dieser nur 1 Aeq. = 2 At. des Radicals mit 7 Aeq. Sauerstoff verbunden sind, während 2 Aeq. Manganmetall sich mit 7 Aeq. Sauerstoff zu Uebermangansäure vereinigen, in der ersteren also 8, in der zweiten 9 Aeq. in die Zusammensetzung des Säureäquivalentes aufgenommen wurden. Viele der Salze sind in Wasser leicht löslich mit prachtvoll rother Farbe. Ammoniak entwickelt Stickgas unter Fällung von Superoxydhydrat. Die gleiche Fällung bewirken die meisten organischen Substanzen. Setzt man überschüssiges Kali hinzu, so werden die Lösungen grün, indem sich mangansaures Kali bildet, es entweicht aber kein Sauerstoff, denn sobald man das Kali wieder durch eine Säure sättigt, so wird die Lösung wieder roth, ohne dass sich Superoxyd abscheidet. Vielleicht bildet sich hierbei Wasserstoffsuperoxyd. Im trockenen Zustande auf glühende Kohlen geworfen, detoniren die Salze.

Uebermangansaures Ammoniak: $NH_4O . Mn_2 O_7$. Wenn übermangansaures Silberoxyd mit einem Aequivalent von Chlorammonium und Wasser zusammen gerieben wird, so bildet sich eine purpurrothe Lösung, die, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abgegossen, Krystalle beim Verdampfen liefert, welche obiger Formel entsprechend zusammengesetzt sind und kein Wasser enthalten. Beim trockenen Erhitzen zersetzen sie sich leicht.

Uebermangansaurer Baryt: $BaO . Mn_2O_7$. Man leitet, um dieses Salz darzustellen, in Wasser, worin die fein zerriebene grüne Masse suspendirt ist, welche man durch Zusammenschmelzen von salpetersaurem Baryt mit Mangansuperoxyd erhält, also unreiner mangansaurer Baryt, kohlensaures Gas bis zur vollständigen Zersetzung, giefst hell ab, kocht einige Zeit auf, um den gebildeten doppelt kohlensauren

Baryt zu zerlegen und abzuscheiden, und verdampft die klare Lösung zur Krystallisation. Oder man reibt übermangansaures Silberoxyd mit der zu seiner Zersetzung genau hinreichenden Menge Chlorbarium und Wasser zusammen und verdampft.

Man erhält schwarze luftbeständige Nadeln, die isomorph mit den Krystallen des wasserfreien schwefel- oder selensauren Natrons sind (Mitscherlich).

Versetzt man die rothe Lösung dieses Salzes mit Barytwasser, so erhält sie eine violette Färbung, reagirt nach einiger Zeit nicht mehr alkalisch und setzt beim Verdampfen grünen mangansauren Baryt ab.

Uebermangansaures Bleioxyd: $PbO . Mn_2O_7$. Bildet sich beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Blei mit übermangansaurem Kali als brauner, in Salpetersäure ohne Rückstand löslicher Niederschlag.

Uebermangansaures Kali: $KO . Mn_2 O_7$. Dies Salz stellt man am besten nach einer von Gregory abgeänderten Vorschrift von Wöhler dar, indem man zu 5 Theilen Kalihydrat etwas Wasser giebt, 4 Thle. feingeriebenen Braunstein einrührt und, nachdem bis zum beginnenden Kochen erhitzt worden, $3\frac{1}{2}$ Theil gepulvertes chlorsaures Kali zumischt, das Wasser verdampft und $1\frac{1}{2}$ Stunde lang das Gemisch in dunkler Rothglühhitze erhält. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, giefst die klare Lösung ab und verdampft dieselbe zur Krystallisation. Da Wasser von 15^0 nur $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes von übermangansaurem Kali löst, so ist es leicht dasselbe durch Krystallisation von dem beigemengten Chlorkalium zu trennen.

Die Krystalle sind so intensiv roth, dass sie schwarz mit einem grünen metallischen Reflexe erschienen. Ohne sich weiter zu verändern, pflegen sie mit der Zeit stahlblau zu werden. Ihr Pulver ist roth.

Schwefel, mit dem Salze zusammen gerieben, veranlasst kleine Detonationen. Mit dem gleichen Gewicht Schwefel gemischt und bis 177^0 erhitzt, explodirt es mit Flamme. Phosphor detonirt beim Reiben viel heftiger damit, selbst schon beim Erwärmen bis 70^0. Auch Kohle, Arsen, Antimon verbrennen bei Erhitzung mit dem Salz. In einem Strom von Wasserstoff rasch auf 160^0 erhitzt, entsteht unter Feuererscheinung ein Gemenge von Kalihydrat und Manganoxydul.

Beim Erhitzen für sich verlieren die Krystalle unter Verknistern 10,8 Proc. Sauerstoff und hinterlassen mangansaures und Manganhyperoxyd-Kali.

Ist überchlorsaures Kali in der Lösung vorhanden, so bilden sich Krystalle, welche beide Salze in demselben Verhältniss enthalten, wie die Lösung. Bei Gegenwart von sehr viel überchlorsaurem Kali sind die Krystalle roth; bestehen sie aber zur Hälfte aus übermangansaurem Kali, so erscheinen sie schwarz (Wöhler).

Uebermangansaurer Kalk, Strontian, Magnesia, Natron, Zinkoxyd, Kupferoxyd sind, nach Mitscherlich, zerfliefsliche, sehr schwer krystallisirt zu erhaltende Salze, und werden alle wie das Ammoniaksalz dargestellt.

Uebermangansaures Lithion ist dagegen leichter in Krystallen zu gewinnen.

Uebermangansaures Silberoxyd: $AgO . Mn_2O_7$, erhält man, nach Mitscherlich, durch Mischen warmer Lösungen von neu-

tralem salpetersauren Silberoxyd und von übermangansaurem Kali. Beim Erkalten schiefst das Salz in grofsen regelmäfsigen Krystallen an, die ihr 190faches Gewicht Wasser von 15° zur Auflösung bedürfen, in warmem Wasser viel löslicher sind, aber das Kochen der Flüssigkeit ohne Zersetzung nicht vertragen. *V.*

Manganschaum, Braunsteinschaum, Mangan-Graphit, schaumiger Wad-Graphit, Schaumerz, Rahmerz, sind alles Namen für den Wad, eine Art von Psilomelan (s. d.). *Th. S.*

Manganspath heifst das natürlich vorkommende neutrale kohlensaure Manganoxydul $MnO \cdot CO_2$. Dasselbe scheint sich nie ganz rein zu finden, sondern stets gröfsere oder geringere Mengen isomorpher Stoffe, wie besonders kohlensauren Kalk, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaure Talkerde, zu enthalten. Der an kohlensaurem Manganoxydul reichste Manganspath ist der von Kapnik in Ungarn, welcher nach Stromeyer's Analyse besteht aus: 89,91 kohlensaures Manganoxydul, 6,05 kohlensaure Kalkerde, 3,30 kohlensaure Talkerde und 0,44 Wasser. Der Manganspath findet sich theils krystallinisch (späthiges kohlensaures Mangan, Dialogit), theils derb und dicht (dichtes kohlensaures Mangan, Rhodochrosit). Seine Krystalle sind Rhomboëder mit Scheitelkantenwinkeln von 106° 51′; gewöhnlich nur klein, häufig sattelförmig gebogen oder linsenartig gekrümmt. Vollkommen spaltbar nach den Flächen der Kernform, von Flussspathhärte und einem specif. Gew. = 3,5—3,6. Glasglänzend, zuweilen perlmutterartig; rosenroth, fleischroth bis röthlich weifs. Dusch Zersetzung an der Luft bräunlich und braun werdend. Findet sich vorzugsweise auf Erzgängen und erscheint hier als ein Product der Quellenbildung; so z. B. auf vielen silbererzführenden Gängen des sächsischen Erzgebirges, des Harzes, Ungarns u. s. w. *Th. S.*

Mangansulfocyanür: $Mn \cdot CyS_2 + 3aq$. Man erhält diese Verbindung in unregelmäfsigen Krystallen, die unter der Luftpumpe leicht fatisciren, an freier Luft aber zerfliefsen, wenn man kohlensaures Manganoxydul mit Schwefelcyanwasserstoffsäure übergiefst und die erhaltene Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe abdampft. Sie sind in Wasser sehr löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, in wasserhaltigem um so weniger auflöslich, je stärker er ist. Beim trockenen Erhitzen hinterlassen sie ein Gemenge von Schwefelmangan und Kohle. *V.*

Mangansulfuret: MnS. Diese Verbindung findet sich derb und in eisenschwarzen Krystallen unter dem Namen Manganglanz. Durch Erhitzen von Manganmetall mit Schwefel kann es nicht dargestellt werden, aber wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, stark erhitzt wird, so entsteht ein grünes Pulver, welches sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung leicht vollständig in Säuren löst. Wenn kohlensaures Manganoxydul oder Manganoxyd-Oxydul in einem Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt wird, bis keine Wasserbildung mehr stattfindet, so bildet sich ebenfalls Schwefelmangan. An der Luft hält das künstliche Schwefelmangan sich nicht lange, ohne braun zu werden, da es Sauerstoff daraus aufnimmt. Beim Glühen an der Luft ent-

weicht leicht aller Schwefel als schweflige Säure, Oxyd-Oxydul hinterlassend. Geschieht dieses Erhitzen in einem Strom von Wasserdampf, so entweicht Schwefelwasserstoff. Salpeter verpufft damit in der Hitze. Chlor wirkt nur schwierig und unvollkommen darauf ein unter Bildung von etwas Chlorschwefel. Säuren, selbst verdünnte Salpetersäure, zerlegen es unter Schwefelwasserstoffentwickelung.

Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung im Hydratzustande als fleischrothen, bei sehr grofser Verdünnung anfangs weifs erscheinenden Niederschlag, wenn neutrale Manganoxydullösungen mit Schwefelammonium gefällt werden. Ein sehr grofser Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn es nicht viel Schwefel aufgelöst enthält, muss vermieden werden, da das Schwefelmangan nicht unlöslich darin ist. Kocht man den Niederschlag mit Kali, so bildet sich Schwefelkalium und weifses Manganoxydulhydrat.

Das Schwefelmangan ist unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Säuren, selbst in Essigsäure, sehr leicht löslich; schweflige Säure bildet unter Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Salz. Mischt man den Niederschlag zu anderen neutralen Metalloxydlösungen, z. B. schwefelsaurem Cadmiumoxyd, essigsaurem Bleioxyd, Eisenchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, so verbinden sich diese Metalle mit dem Schwefel und an ihrer Stelle wird das Mangan aufgelöst.

Man kennt keine anderen Schwefelungsstufen des Mangans. *V.*

Mangansuperchlorid, Mn_2Cl_7. Wenn übermangansaures Kali oder das Gemisch, welches man durch Schmelzen von Braunstein mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali erhält, in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Mischung in eine tubulirte Retorte bringt, wo man nach und nach geschmolzenes Chlorkalium oder Chlornatrium in kleinen Portionen zusetzen kann, so entwickelt sich ein grüngelbliches Gas, welches, durch eine auf — 15° bis — 20° abgekühlte Röhre geleitet, zu einer braungelben Flüssigkeit condensirt wird. Mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt sich die Verbindung unter Ausstofsen eines purpurrothen Dampfes sogleich. Dieselbe Zerlegung in Salzsäure und Uebermangansäure findet statt, wenn man das Mangansuperchlorid mit Wasser übergiefst. Durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd lässt sich die Salzsäure leicht entfernen und eine Auflösung von reiner Uebermangansäure erhalten (Dumas). *V.*

Mangansuperfluorid, Mn_2F_7. Wenn ein geschmolzenes Gemisch von Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali oder übermangansaures Kali mit der Hälfte seines Gewichtes an Flussspath vermischt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so bildet sich ein gelber Dampf, der durch die Berührung mit feuchter Luft sogleich zersetzt und purpurfarben wird. In Berührung mit Glas wird er in Fluorsilicium und Uebermangansäure zerlegt. Mit Wasser zerfällt er in Flusssäure und Uebermangansäure, diese Mischung lässt sich unzersetzt aufbewahren, beim Verdampfen aber entweicht Sauerstoff und Flusssäure und es bleibt ein glänzender brauner Rückstand, aus dem Wasser Manganfluorür mit Hinterlassung eines schwarzen basischen Salzes auszieht. Die gemischte wässerige Lösung beider Säuren, auf Kupfer, Quecksilber, Silber gegossen, veranlasst die Bildung von

Fluormetall unter vollständigem Verlust ihrer Färbung. Gold und Platin werden dadurch nicht angegriffen. *V.*

Mangansuperoxyd: MnO_2. Ueber das Vorkommen dieser Verbindung in der Natur, sowie über ihre Prüfung zu technischen Zwecken s. d. Art. Braunstein Bd. I, S. 937 und Suppl.

Auf künstlichem Wege kann man diese Oxydationsstufe erhalten, wenn man Manganoxyd-Oxydul oder reines Oxyd mit concentrirter Salpetersäure kocht oder wenn man salpetersaures Manganoxydul vorsichtig glüht, das etwa zurückgebliebene Oxydulsalz in concentrirter Salpetersäure auflöst und den Rückstand unter fleifsigem Rühren wieder bis zu anfangendem Glühen erhitzt. Am leichtesten stellt man es aber dar durch Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Manganoxyd-Oxydul bis zum Schmelzen. Erhitzt man zu stark, so tritt oft eine heftige Zersetzung ein und man erhält nur Manganoxyd gemengt mit Chlorkalium. Letzteres zieht man durch Waschen mit Wasser aus.

Beim Erhitzen für sich, leichter in offenen als in geschlossenen Gefäfsen, verliert das Superoxyd einen Theil seines Sauerstoffs und wird zu Oxyd, in höherer Temperatur zu Oxyd-Oxydul, im Kohlentiegel zu Oxydul, bei Zusatz von Schwefel in Manganoxysulfuret unter Entweichen von schwefliger Säure verwandelt. Beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure entweicht unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxyd, einer dunkelroth gefärbten Lösung, $1/4$ des Sauerstoffgehaltes, beim stärkeren Erwärmen entweicht noch $1/4$ Sauerstoff und schwefelsaures Manganoxydul bleibt zurück. Salzsäure bildet in der Kälte Manganchlorid, beim Erwärmen Manganchlorür, indem Chlor entweicht. Schweflige Säure giebt eine Lösung, welche unterschwefelsaures und schwefelsaures Manganoxydul enthält.

Uebergiefst man ein Gemenge von Braunstein und organischen Materien, wie Zucker, Kleesäure u. s. w., mit Schwefelsäure, so bildet sich viel leichter schwefelsaures Manganoxydul unter Entwickelung von Kohlensäure als bei alleiniger Einwirkung von Schwefelsäure. Mit kaustischem Kali bei Luftabschluss geschmolzen, zerfällt das Superoxyd in Mangansäure und Oxyd.

Auffallend ist die Eigenschaft des Mangansuperoxyds, die Elektricität sehr gut zu leiten und in Berührung mit Metallen sich sehr elektronegativ zu verhalten, während das Manganmetall einer der elektropositivsten Körper ist. Offenbar ist diese Eigenschaft abhängig von der grofsen Menge des im Superoxyd enthaltenen Sauerstoffs, welcher der Verbindung seinen Charakter aufdrückt. Man benutzt mit Braunstein bestrichene Papierscheiben häufig statt des Goldpapieres bei Anfertigung trockener galvanischer Säulen.

Mangansuperoxydhydrat. Das Mangansuperoxyd verbindet sich mit Wasser zu Hydraten mit sehr verschiedenem Wassergehalte, je nach der Darstellungsweise.

Wenn mangansaure oder übermangansaure Salze, in Wasser oder in verdünnter Säure gelöst, sich zersetzen, so fällt ein schwarzbraunes Superoxydhydrat nieder, welches zu einer zusammenhängenden schwarzen Masse eintrocknet und der Formel $MnO_2 . HO$ entsprechend zusammengesetzt ist (Mitscherlich). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn in Wasser suspendirtes kohlensaures Manganoxydul mit Chlor behandelt

und der braunschwarze Rückstand mit verdünnter Säure gut gewaschen wird (Berthier) Nach Winkelblech erhält man $2MnO_2 . HO$, wenn durch ein Gemisch von kaustischem und unterchlorigsaurem Kali Manganoxydul aus seinen Lösungen gefällt wird. Bei der Verdunstung der Lösungen von bromsaurem Manganoxydul scheidet sich, nach Rammelsberg, Superoxyd aus, welches auf 3 Aeq. des Superoxyds nur 1 Aeq. Wasser enthält, $3MnO_2 . HO$, und endlich wird ein der Formel $4MnO_2 . HO$ entsprechendes Superoxydhydrat durch Behandlung von Oxydul-Oxydhydrat mit concentrirter Salpetersäure erhalten (Berthier). *V.*

Manihotsäure, eine noch nicht gehörig constatirte Säure, welche Henry in dem Safte der bittern Maniokwurzel (von *Jatropha Manihot*, Familie der Euphorbiaceen) an Talkerde gebunden fand. Er stellte sie auf folgende Weise dar: Der Saft wurde destillirt, wobei eine blausäurehaltige Flüssigkeit überging. Nach längerem Kochen setzten sich braune Flocken von coagulirtem Eiweifs ab. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Syrupsdicke eingedampft, wobei sich ein bestimmter Geruch nach Fleisch und Essigsäure entwickelte. Nach einigen Tagen setzte sich eine körnig krystallinische Substanz ab, die bei der Wiederauflösung in Wasser etwas phosphorsauren Kalk hinterliefs und nun in weifsen Nadeln anschoss. Diese reagirten und schmeckten stark sauer, verbreiteten in der Hitze einen Geruch nach verbranntem Brote und liefsen beim Verbrennen einen Rückstand von reiner Magnesia. Eine Auflösung derselben wurde vollständig mit Aetzbaryt gefällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wieder filtrirt und im Vacuo abgedampft. Die Säure krystallisirte in prismatischen Nadeln. Diese schmeckten stark sauer, schmolzen bei gelinder Wärme und lösten sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Natron, Baryt, Kalk und Talkerde geben sie neutrale, in Wärzchen krystallisirende, leicht schmelzbare Salze. *Wp.*

Manilagummi heifst ein gegenwärtig im Handel vorkommendes Harz von unbekannter Abstammung, welches dem Copal und Dammarharz ähnlich ist. Es löst sich in Alkohol von 90° zum gröfsten Theile auf, schmilzt leicht unter Verbreitung eines den Harzen der Coniferen ähnlichen Geruchs (Buchner). *H. K.*

Maniocksäure s. Manihotsäure.

Maniockstärke s. Cassava.

Manna nennt man einen erhärteten Pflanzensaft, welcher von der Mannaesche (*Fraxinus Ornus L.*, *Ornus Europaea Pers.*, Familie der *Fraxineae*) kommt. Dieser Baum wächst im südlichen Europa, besonders in Calabrien und Sicilien, und wird in letzterem Lande auch eigends cultivirt. Die aus Calabrien kommende Manna heifst im Handel *Manna Calabrina*, die aus Sicilien importirte *M. Siciliana* oder *M. Gerace*. Zur Mannagewinnung wählt man kräftige Bäume, die etwa 8 Jahre alt sind. In den wärmeren Monaten Juli, August, September, wenn der Baum keine Blätter mehr treibt, werden an einer Seite desselben Querschnitte in die Rinde gemacht, wobei man unten am Stamme anfängt und von Tag zu Tag bei trockenem Wetter immer weiter hinaufgeht. Der alsbald aus diesen Schnittwunden ausfliefsende Saft wird durch ein-

geschobene Blättchen in ein als Schale dienendes Cactusblatt geleitet und stellt, nachdem er an der Luft durch Verdunstung erhärtet und dann noch auf Brettern nachgetrocknet ist, die Manna dar. Im folgenden Jahre wird ein anderer, unverletzt gebliebener Theil der Rinde vorgenommen, und so fährt man 10 — 12 Jahre lang fort, wonach die Bäume umgehauen und durch jüngere ersetzt werden.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten von Manna.

1) Röhrenmanna, *Manna cannellata* oder *longa.* Man gewinnt sie von den oberen Schnitten, wo der Saft leichter austrocknet. Sie bildet weifsliche, undeutlich dreikantige oder rinnenförmige Stücke, die 1 — 6 Zoll lang und etwa 1 Zoll breit sind. Sie ist leicht, zerbrechlich, weich, aber fast gar nicht klebrig. Auf dem Bruche bemerkt man mehrere Schichten. Der Geruch ist schwach süfslich, der Geschmack schleimig süfs, ohne hinterher kratzend zu seyn, wie bei den folgenden Sorten. Die Röhrenmanna schmilzt im Wasserbade leicht, lässt sich an der Lichtflamme entzünden und zersetzt sich, im Platinlöffel erhitzt, mit dem Geruche nach gebranntem Zucker. An der Luft färbt sie sich leicht gelb, hier und da röthlich und wird feucht. Von Wasser und Alkohol wird sie leicht und vollständig aufgelöst. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Magma von Krystallen. Die beim Abnehmen der röhrenartigen Stücke am Stamme hängen bleibende Masse wird abgeschabt und stellt die *Manna cannellata in fragmentis* vor.

2) Gemeine Manna, *Manna in sorte*, *M. communis.* Sie wird in den weniger heifsen Monaten September und October, aber auch zugleich mit der Röhrenmanna gewonnen, vorzüglich von älteren Stämmen. Sie bildet eine zusammenhängende, klumpige Masse, in welcher man tropfenförmige, weifse, gelbliche, oft ins Röthliche spielende Stücke von ungleicher Gröfse bemerkt, die mit der Röhrenmanna übereinstimmen und, aus der Masse ausgelesen, die *Manna electa* darstellen. Gemeiniglich sind ihr Rindenstücke, Holzsplitter und andere Unreinigkeiten beigemengt. Sie riecht honigartig süfs und schmeckt auch so, hinterher entwickelt sich aber ein kratzender Geschmack. Uebrigens verhält sie sich wie die Röhrenmanna.

3) Fette oder dicke Manna, *Manna crassa* oder *pinguis.* Diese Sorte ist theils der Rückstand, welcher beim Auslesen der vorigen bleibt, theils der in noch späterer Jahreszeit ausgeflossene und langsamer erhärtete Baumsaft. Sie kommt meist aus Calabrien und bildet eine weiche, klebrige, schmutzig graue oder braune Masse. Ihr Geschmack ist widrig süfs.

Sehr selten ist die sogenannte Manna in Thränen (*Manna in lacrymis*), welche von selbst aus Rissen in der Rinde der Bäume abfliefst, und eben so selten die *Manna foliata* oder *M. di fronde,* welche aus den Blättern entweder freiwillig oder durch Insectenstiche ausfliefst.

Die Manna ist von Bucholz untersucht. Er fand darin:

Mannit	60,0
Schleimzucker mit Farbstoff	5,5
Gummiger Extractivstoff .	0,8
Gummi	1,5
Kleberartiger Stoff . . .	0,2
Wasser und Verlust . . .	32,0

Nach Thénard besteht die Manna aus Mannit, gährungsfähigem Zucker und einem ekelerregenden, unkrystallisirbaren Stoffe.

Zuletzt ist die Manna in mehreren Sorten von Leuchtweifs[1]) untersucht worden. Er ging dabei folgendermaafsen zu Werke: Die Manna wurde in Wasser aufgelöst und mit Hefe in Gährung versetzt, um einen Gehalt an Zucker zu zerstören, der sonst die Reindarstellung des Mannits hindert. Die Menge des Zuckers wurde nach der bei der Gährung sich entwickelnden Kohlensäure bestimmt, welche durch Chlorcalcium getrocknet und in einem Kaliapparate aufgefangen wurde, dem zur Vorsicht noch ein Rohr mit Kalihydrat angefügt war. In die gährende Flüssigkeit reichte ein am äufsersten Ende zugeschmolzenes Glasrohr, dessen Spitze nach Beendigung des Processes abgebrochen wurde, um Luft durch den Apparat saugen zu können und die Kohlensäure völlig zu verdrängen. Die ausgegohrene und filtrirte Flüssigkeit wurde hierauf zur Krystallisation eingedampft und mit so viel Alkohol von 82 Proc. gemischt, als zur vollkommenen Lösung nöthig war. Beim Erkalten des Alkohols schied sich der gröfste Theil des Mannits aus, welcher durch Abwaschen mit kaltem Alkohol vollkommen rein wurde. Das Eindampfen und Wiederauflösen in Alkohol musste mehrmals wiederholt werden. Es blieb zuletzt eine Mutterlauge, welche, eingetrocknet, einen dunkelbraunen Rückstand gab, der einen schleimartigen Körper, aber auch noch Mannit enthielt. Letzterer liefs sich daraus durch Alkohol nicht vollständig entfernen. Es wurde daher zur Bestimmung des Schleims eine filtrirte Mannitlösung mit Bleizucker gefällt. Der graue Niederschlag, zuerst über Schwefelsäure, dann bei + 130° getrocknet, gab bei der Analyse die von Mulder gefundene Zusammensetzung des Schleims. Ein Gehalt der Manna an Harz wurde auf die Weise bestimmt, dass man sie mit dem gleichen Volumen Wasser übergoss und dann wiederholt mit Aether schüttelte. Letzterer färbte sich gelb und hinterliefs bei der Destillation, aufser einer sauren Flüssigkeit, ein gelbes Harz, dem man durch Behandlung mit heifsem Wasser die Säure entzog. Das Harz wurde hierauf in heifsem absoluten Alkohol aufgelöst und heifs filtrirt; beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines weifsen Pulvers ab. Die Auflösung war rothbraun, roch unangenehm und schmeckte ekelhaft kratzend und widerlich. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entstand darin erst nach einiger Zeit, mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung sofort ein brauner Niederschlag, dessen Menge durch Ammoniak vermehrt wurde. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Harz schien indess noch nicht rein zu seyn, da zwei damit angestellte Analysen nicht übereinstimmten. Es war nur in geringer Menge in der Manna enthalten. — Ebenso fand sich von der Säure nur wenig, welche zugleich mit dem Harz vom Aether ausgezogen wurde. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung schied sich ein gelbbrauner, harziger Körper ab, von dem sich noch mehr erzeugte, wenn die Lösung verdünnt und wiederum abgedampft wurde. Die Säure schien hierbei in das Harz verwandelt zu werden; man konnte sie demnach auf diese Weise nicht rein erhalten. Ebenso wenig liefs sie sich durch Alkohol oder Aether von dem färbenden Stoffe befreien. Ihre wässerige Lösung war nicht vollkommen klar, Schwefelsäure und Salzsäure veränderten sie nicht, Salpetersäure färbte sie gelb, kohlensaure und ätzende Alkalien gleichfalls. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entstand sogleich ein Niederschlag von reducirtem Silber,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII. S. 124.

mit Bleizucker ein citrongelber Niederschlag; mit Zinksalzen entstand keine Fällung. Bei der Destillation der Säure ging eine übel riechende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit über, welche Silbersalze nicht mehr reducirte.

Die Manna gab bei + 100° getrocknet von 11 — 13 Proc. Wasser. Beim ferneren Erhitzen schmolz sie und blähte sich auf unter Entwickelung eines brennbaren Gases. Es blieb zuletzt eine mit Säuren stark brausende Asche, deren Hauptbestandtheil Kali war; Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure waren nur in geringer Menge darin enthalten; Thonerde und Kieselsäure vielleicht nur als zufällige Bestandtheile. Im Folgenden sind die Resultate der Analyse zusammengestellt.

	I. M. cannellata.	II. M. c. in fragm.	III. M. Calabrina.
Wasser	11,6	13,0	11,1
Unlösliche Bestandtheile	0,4	0,9	3,2
Sand, Holz etc.	9,1	10,3	15,0
Mannit	42,6	37,6	32,0
Dem Pflanzenschleim analoger Körper, nebst Mannit, der harzartigen und sauren Substanz, sowie geringer Mengen einer stickstoffhaltigen Substanz	40,0	40,8	42,1
Asche	1,3	1,9	1,9
	105,0	104,5	105,3

Die Manna wird als gelindes Abführmittel gebraucht. Es ist zweifelhaft, ob die *M. cannellata*, die sonst für die beste gehalten wird, in dieser Beziehung den Vorzug verdient.

Verfälschungen der Manna sind vorgekommen mit Traubenzucker, Stärke, ja mit Bittersalz, Glaubersalz und drastischen Purgirmitteln, wie Scammoneum.

Aufser der eigentlichen Manna, welche von der Mannaesche abstammt, giebt es noch mehrere andere, ihr mehr oder weniger ähnliche Stoffe. Dahin gehören 1) die Manna von Briançon, *Manna brigantina* oder *laricina*. Sie findet sich auf jungen Trieben des in der Nähe von Briançon häufig vorkommenden Lärchenbaums (*Larix Europaea*) und bildet kleine rundliche, süfslich schmeckende und terpentinartig riechende Körner. Wasser nimmt daraus eine zuckerige Materie auf, die beim Verdunsten der Lösung nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Es bleibt dabei eine schwammige, federartige Masse zurück. Kalter Alkohol löst nur Spuren von dieser Manna auf, heifser etwas mehr. Sie wird dadurch zugleich gebleicht, quillt auf und lässt kleine, weifse Körperchen hervortreten, welche aus der in Wasser löslichen, zuckrigen Materie bestehen und sich durch Decantation von dem Alkohol trennen lassen. Das in Alkohol Unlösliche, von diesen Körnern gesondert, erscheint als eine Art Netz, welches sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines Caramelgeruchs aufbläht, dann schmilzt und endlich unter starker Dampfentwickelung verkohlt.

2) Die Eichenmanna, Gezza, Ghezen-Ghevée, Ghiok-Helvahsée oder Koodret-Helvahsée. Diese aus Kurdistan kommende Manna schwitzt, wahrscheinlich durch Insectenstiche veranlasst, während der heifsesten Jahreszeit aus der Oberseite der Blätter von *Quercus mannifera*. Nach dem Trocknen derselben lässt sie sich in Blättchen ablösen. Die Eingebornen

schneiden aber auch die Zweige ab und tauchen sie in kochendes Wasser, bis die Manna aufgelöst ist. Dann dampft man die Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Honigs ab und formt den Rückstand, nachdem er erkaltet ist, in flache runde Kuchen, welche zur Nahrung und als milchbeförderndes Arzneimittel dienen.

Diese Manna ist in der Kälte hart und zerbrechlich, schmilzt aber schon vor dem Siedpunkte des Wassers. Sie hat einen angenehmen, schleimig süfsen Geschmack.

3) Die australische Manna. Sie kommt von *Eucalyptus mannifera*, einer in Australien einheimischen Myrtacee, und dringt aus der durch Insecten oder auf andere Weise verletzten Rinde hervor. Sie enthält, nach Thomson und Johnston, statt des Mannits eine mit Traubenzucker isomere Zuckerart, welche krystallisirbar ist.

Eine andere Art australischer Manna kommt von *Eucalyptus dumosa*, bei den Eingebornen *Scrub* genannt. Sie überzieht die Blätter der noch jungen Pflanze, sieht wie Schneeflocken aus und fühlt sich an wie Wolle. Die Eingebornen nennen sie *Lerp* und bereiten daraus ein Getränk. Nach Anderson's Untersuchung nimmt Alkohol einen unkrystallisirbaren Zucker daraus auf. Aus dem Rückstande zieht kaltes Wasser ein wenig Gummi aus; beim Sieden mit Wasser löst sich fast Alles auf, und aus der heifs filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten Inulin ab, während Stärke in Auflösung bleibt. Das in Alkohol und Wasser Unlösliche ist Zellsubstanz. Das quantitative Verhältniss der Bestandtheile ist folgendes:

Wasser	15,01
Zucker mit etwas Harz . .	49,06
Gummi	5,77
Stärke	4,29
Inulin	13,80
Cellulose	12,04
	100,00
Asche	1,13

4) Die Tamarisken-Manna. Sie kommt von *Tamarix mannifera Ehrenb.*, einem in Arabien einheimischen Strauche. Das Ausschwitzen derselben wird wahrscheinlich durch Blattläuse oder andere Insecten veranlasst. Sie ist bräunlichgelb und hat eine zähe, terpentinartige Consistenz. Der Geruch ist eigenthümlich, der Geschmack süfs. Sie soll die Manna der Israeliten seyn.

Aehnliche Körper sind noch die Cedern-Manna, die sich zuweilen auf den Cedern findet: die Cisten-Manna, welche aus den Aesten von *Cistus ladaniferus* ausfliefst, und die *Manna Persica* oder *Alhagina*, ein Exsudat der Blätter von *Hedysarum Alhagi L.* Sie sind alle nicht näher untersucht. *Wp.*

Manna metallorum ist einer von den vielen Namen des Quecksilberchlorürs, welcher bezeichnen soll, dass dies Präparat dem Quecksilberchlorid gegenüber etwas Mildes, Süfses hat wie die Manna. *Wp.*

Mannazucker s. **Mannit**.

Mannheimer Gold, auch **Similor** genannt, ist ein kupferreiches Messing von nicht stets gleicher Zusammensetzung mit einem

Gehalt von 80—85 Proc. Kupfer, 18—14 Proc. Zink und 1—3 Proc. Zinn. Durch Zusammenschmelzen von 28 Thln. gutem Kupfer, 12 Thln. gelbem Messing und 3 Thln. Zinn soll man ein schönes Gemisch erhalten. Es ist wegen seiner schönen Farbe und gewöhnlich grofsen Dehnbarkeit zu mancherlei Zwecken dem Messing vorzuziehen, läuft übrigens an der Luft mehr als dieses an. *V.*

Mannit (Mannazucker) wurde zuerst von Proust als eigenthümlicher Stoff erkannt. Er kommt im Pflanzenreich sehr häufig vor; besonders reichlich findet er sich in der Manna, dem bekannten Heilmittel, welches durch Eintrocknen des aus verschiedenen Fraxinus-Arten, in Folge von Verwundungen der Rinde, ausfliefsenden Saftes erhalten wird. In den verschiedenen Mannasorten schwankt der Mannitgehalt zwischen 30 und 60 Proc. Auch der ausgeschwitzte Saft mancher Kirschen- und Apfelbäume, der Lerche (*Larix*), der *Tamarix mannifera, Hedysarum*, Eucalyptus-Arten, der sogenannte Honigthau verschiedener Pflanzen (Linden z. B.) enthält Mannit. Derselbe Stoff wurde ferner als Bestandtheil der Pilze, wie *Cantharellus esculentus*, *Clavellaria coralloides* (Pelouze und Liebig), *Agaricus piperatus* (Knop und Schnedermann), der Queckenwurzeln (Pfaff, Völcker), der Selleriewurzel und vieler Seegräser, nämlich in *Laminaria saccharina*, *Halydris tiliquosa*, *Alaria esculenta*, *Fucus nodosus* und *Rhodomenia palmata* (Stenhouse) nachgewiesen. Der Mannit bildet sich aus Traubenzucker bei der Gährung desselben in höherer Temperatur; auch bei der Umwandlung des Zuckers in Milchsäure entsteht eine gewisse Menge von Mannit. Endlich hat man ihn in der Flüssigkeit gefunden, welche bei der Verwandlung der Stärke in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Die Bildung des Mannits aus Zucker ist noch nicht erklärt.

Formel: $C_6\,H_7\,O_6$ oder $C_{12}\,H_{14}\,O_{12}$ (Liebig). Die von Knop und Schnedermann aufgellte Formel: $C_8\,H_9\,O_8$ hat sich bei neueren Versuchen als unrichtig gezeigt. Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden. Liebig.	Gefunden. Schnedermann u. Knop.	Gefunden. Strecker.
Kohlenstoff	6	39,57	39,42	39,67	39,56
Wasserstoff	7	7,69	7,71	7,69	7,73
Sauerstoff .	6	52,74	52,87	52,64	52,71
		100,00	100,00	100,00	100,00

Zur Gewinnung des Mannits wendet man, je nach dem Gehalt des mannithaltigen Stoffes, verschiedene Methoden an.

Darstellung aus Manna. Ruspini[1]) wendet hierzu eine geringere Mannasorte (z. B. *Manna Geracy*) an; er löst sie in ihrem halben Gewicht kochenden Regenwassers auf, klärt mit Eiweifs und colirt heifs durch einen wollenen Spitzbeutel. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die durcheinander gearbeitet, auf einem Tuch abtropfen gelassen und zuletzt ausgepresst wird. Der Pressrückstand wird in kaltem Wasser vertheilt, abermals abtropfen gelassen und gepresst. Die so erhaltenen Presskuchen sind ziemlich weifs; sie werden in 6—7 Thln. warmen Wassers gelöst, durch Thierkohle entfärbt und die filtrirte Lösung eingeengt. Beim Erkalten erhält man prachtvolle Kry-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. LXV, S. 203.

stallisationen von reinem Mannit. Die verschiedenen Mutterlaugen enthalten neben Zucker ziemlich viel Mannit; man dampft sie ein, presst den beim Erkalten erstarrten Rückstand aus und behandelt ihn in der oben beschriebenen Weise.

Andere Methoden zur Darstellung des Mannits aus Manna erfordern die Anwendung von Weingeist. Gute Mannasorten (die man zur Zerstörung des Zuckers zweckmäſsig in Wasser gelöst, mit Hefe einige Zeit in Berührung gelassen und durch Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit wieder in fester Form erhalten hat) werden mit kochendem Weingeist behandelt, die Lösung abfiltrirt und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle mit kaltem Alkohol abgewaschen, und zuletzt abermals in kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der Mannit in farblosen Krystallen aus.

Um den Mannit aus Pflanzen, in welchen er in geringerer Menge vorkommt, darzustellen, digerirt man dieselben wiederholt mit warmem Wasser, dampft den Auszug im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten Mannit abscheidet.

Aus zuckerhaltigen Säften (z. B. dem Saft der Runkelrüben, Zwiebeln) kann man Mannit in ziemlich bedeutender Menge erhalten, wenn man dieselben bei einer Temperatur von etwa 30^0 sich selbst überlässt. Es tritt bald die schleimige Gährung ein, in welcher der Zucker in Milchsäure, Gummi, Mannit und andere, nicht näher bekannte Stoffe verwandelt wird. Der Saft wird nach beendigter Gährung eingeengt, mit etwas Alkohol versetzt und, nach Filtration von dem schleimigen Absatz, mit mehr Alkohol vermischt, worauf beim ruhigen Stehen Mannit auskrystallisirt. Bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich eine geringe Menge von Mannit, die man aus den Mutterlaugen des milchsauren Kalks durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol in Lösung erhält und daraus durch Zusatz von Aether fällt.

Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, die gewöhnlich garbenförmig vereinigt sind und bei kleinen Dimensionen seidenartig glänzen. Er besitzt einen schwach süſsen Geschmack, löst sich in 5 Thln. kalten, sehr leicht in warmem Wasser; in kaltem Alkohol ist er schwer löslich, leicht in heiſsem und unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt er anfangs ohne Färbung und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; in stärkerer Hitze wird er unter Schwärzung und mit Hinterlassung von Kohle zersetzt. Von den Zuckerarten lässt er sich leicht dadurch unterscheiden, dass er weder durch Einwirkung von Hefe oder faulenden Stoffen in Gährung übergeht, noch auch wie diese, in Kali gelöst und mit Kupferlösung gekocht, die Reduction des Kupferoxyds bewirkt. Es entsteht hierbei nur eine tief blau gefärbte Flüssigkeit. Der Mannit löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei gelindem Erwärmen sich nicht schwärzt und erst in hoher Temperatur, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, dunkelbraun wird. Auch in concentrirter Kalilauge löst sich der Mannit ohne Farbenveränderung beim Sieden auf. Der Mannit ist, namentlich in Italien, als Abführungsmittel officinell geworden; er wird in Dosen von 1 — 2 Unzen gegeben.

Verbindungen des Mannits. Der Mannit vereinigt sich mit

Metalloxyden und geht mit Säuren gepaarte Verbindungen ein. Die Verbindungen mit Metalloxyden sind nur schwierig zu erhalten. Eine wässerige Mannitlösung löst viele Metalloxyde beim Kochen auf; durch Abdampfen oder Zusatz von Weingeist erhält man Niederschläge, welche Mannit und das angewandte Metalloxyd enthalten. (Brendecke.)

Mannit-Bleioxyd, $2PbO . C_6H_5O_4$ (Favre[1]), erhält man durch Eingiefsen einer concentrirten wässerigen Mannitlösung in eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Es scheiden sich beim Erkalten amianthartige Lamellen von obiger Zusammensetzung ab. Durch Wasser wird diese Verbindung unter Hinterlassung von $3PbO . C_6H_5O_4$ zersetzt. Man kann aus dieser Verbindung wieder unveränderten Mannit darstellen. Knop[2]) erhielt nach demselben Verfahren nur unkrystallinische Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Aus Silberoxyd-, Quecksilber- und Goldlösungen wird beim Kochen mit Mannit Metall reducirt.

Eine Verbindung von Mannit mit Kochsalz soll, nach Riegel[3]), in farblosen, harten, süfs und salzig schmeckenden Krystallen sich erhalten lassen, welche in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich ist. Knop und Schnedermann versuchten vergebens die Darstellung einer solchen Verbindung.

Ameisensaurer Mannit. Schmilzt man krystallisirte Oxalsäure mit Mannit im Luftbade bei 110^0 zusammen, dessen Temperatur man allmälig auf 95^0 sinken lässt und dabei einige Stunden erhält, so bleibt eine fast farblose, sehr saure, syrupartige Masse, während Ameisensäure und Kohlensäure entweichen. Der beim Erkalten ziemlich fest gewordene, durchsichtige Rückstand löst sich ziemlich leicht in 90procentigem Alkohol, zerfällt aber bald in Ameisensäure und Mannit. Schneller tritt diese Zersetzung bei der Behandlung mit Basen ein. Durch Kochen mit kohlensaurem Kalk, Zinkoxyd oder Baryt wurde eine Lösung erhalten, die beim Abdampfen ein Gemenge von ameisensaurem Salz und Mannit hinterliefs, in dem Verhältniss $MO . C_2HO_3$ auf $C_6H_7O_6$ (Knop[4]). Bei dem Erhitzen der Oxalsäure mit Mannit spaltet sich erstere in Ameisensäure und Kohlensäure; die Ameisensäure vereinigt sich in dem Momente ihrer Entstehung mit dem Mannit zu einer sehr lockeren Verbindung, welche nach obigen Versuchen aus: $C_6H_7O_6 + C_2HO_3 + x$ aq. zusammengesetzt ist.

Mannit-Schwefelsäure. Man löst Mannit in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und digerirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt von dem schwefelsauren Bleioxyd ab und erhält so eine schwach saure Lösung von mannit-schwefelsaurem Bleioxyd, aus welcher man das Bleioxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausfällen und so die Säure in Lösung erhalten kann. Die freie Säure zerfällt leicht in Mannit und Schwefelsäure. Auch die Alkalisalze der Säure, welche man durch Ausfällen des mannit-schwefelsauren Bleioxyds mit der passenden Menge von schwefelsaurem Alkali in Lösung, und durch Verdunsten bei gelinder Wärme als gesprungene, gummiähnliche, an feuchter Luft zerfliefsliche, in Alkohol unlösliche Massen erhält, erleiden leicht eine Zersetzung, wobei ein schwefelsaures Salz, Mannit und freie Schwefelsäure auftreten. Die allgemeine

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XI, p. 71. — [2]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 801. — [3]) Berz. Jahresbericht XXII, S. 280. — [4]) Pharm. Centralblatt 1849, S. 801.

Formel dieser Salze ist, nach den Versuchen von Schnedermann und Knop[1]): $3MO . 6SO_3 . C_{12}H_{11}O_9$.

Das Barytsalz kann auch zum Theil in krystallinischer Form erhalten werden, indem die Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt digerirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallhaut verdunstet wird. Während des Abdampfens scheiden sich fortwährend kleine Mengen von schwefelsaurem Baryt aus. Auch durch Fällen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol wird das Barytsalz als undeutlich körnig krystallinisches Pulver erhalten.

Das Bleisalz der Säure, auf die erwähnte Weise in Lösung erhalten, scheidet beim Verdunsten fortwährend schwefelsaures Bleioxyd aus und hinterlässt eine terpentinartige Masse. Die concentrirte Lösung des Bleisalzes wird von starkem Alkohol in ölartigen Tropfen gefällt, welche im Vacuum zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknen, die an der Luft rasch zerfliefst. Nach Favre giebt die Mannitschwefelsäure mit Bleiessig einen Niederschlag von der Formel: $PbO . 2SO_3 . C_6H_5O_4$.

Nitromannit (salpetersaurer Mannit, Knallmannit). Diese interessante Verbindung wurde von Domonte, Ménard und Sobrero zuerst dargestellt. Man erhält sie leicht, wenn 1 Thl. fein gepulverter Mannit in einer Reibschale mit wenig Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. übergossen, bis zur vollständigen Lösung umgerührt, hierauf mit Schwefelsäurehydrat versetzt und abwechselnd Salpetersäure und Schwefelsäure zugefügt wird, bis $4\frac{1}{2}$ Thle. Salpetersäure und $10\frac{1}{2}$ Thle. Schwefelsäure verbraucht sind. (Strecker.) Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer festen breiartigen Masse, welche mit Wasser auf einen durch Asbest verstopften Trichter geworfen und darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Durch Kochen mit Alkohol löst man den Rückstand auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei.

Der Nitromannit stellt feine, verfilzte, farblose Nadeln von seidenartigem Glanz dar, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, leicht in kochendem löslich sind und von Aether in ziemlicher Menge in der Wärme aufgenommen werden. Weder verdünnte Säuren, noch verdünnte Kalilauge zersetzen den Nitromannit in der Wärme. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt er unter schwacher Entwickelung von rothen Dämpfen und erstarrt beim Erkalten wieder in concentrisch gruppirten Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die geschmolzene Masse unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe, ohne besondere Heftigkeit. Die merkwürdigste Eigenschaft des Nitromannits ist die, durch kräftigen Schlag unter lebhaftem Knall zu verpuffen, während er ohne Gefahr im Mörser gerieben werden kann. Man hat dieser Eigenschaften halber den Nitromannit als Ersatzmittel des Knallquecksilbers vorgeschlagen und mit gutem Erfolg verwendet. Für den Nitromannit waren anfangs verschiedene Formeln vorgeschlagen, bevor es Strecker[2]) gelang, dieselbe zu $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_6$ festzustellen. Die Bildung desselben geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_7O_6}_{\text{Mannit.}} + 3(HO . NO_5) = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Nitromannit.}} + 6HO.$$

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LI, S. 132. — [2]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIII, S. 66.

Der Nitromannit erleidet bei längerem Aufbewahren unter Entbindung rother Dämpfe eine allmälige Zersetzung. In alkoholischer Lösung wird er durch Kali, unter Bräunung bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. Reinsch [1]) hat angegeben, dass hierbei eine eigenthümliche Basis, welche er Mannitrin nannte, und aufserdem eine neue Säure entstehe, ohne jedoch dieselben näher zu beschreiben. Der Nitromannit wird in alkoholischer Lösung auch durch metallisches Eisen in der Wärme zersetzt, wobei neben Eisenoxyd und Ammoniaksalzen hauptsächlich gasförmige Producte entstehen. (Knop.)

Die weiteren Verwandlungen des Mannits sind wenig untersucht. Mit Salpetersäure liefert er ein Gemenge von Oxalsäure und Zuckersäure, und mit schmelzendem Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung, wie die Zuckerarten, ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, eine Zersetzung, welche wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattfindet:

$$\underbrace{C_{12}H_{14}O_{12}}_{\text{Mannit.}} = \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure.}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + 2H_2$$

Stkr.

Mannit-Schwefelsäure s. Mannit-Verbindungen.

Mannitrin s. Mannit.

Marcelin s. Mangankiesel.

Marekanit s. Obsidian.

Margaramid. Ein Amid der Margarinsäure, welches bis jetzt nur durch Einwirkung von Ammoniak auf Margarin erhalten ist. (Vergleiche Margarin, Verwandlungen durch Ammoniak.) *Fe.*

Margaran nennt Berzelius das von Erdmann entdeckte Product der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Margarinsäure. (Siehe Margarinsäure, Verwandlungen durch Phosphorsäure.) *Fe.*

Margarin [2]), Margarinsaures Lipyloxyd, Margarinsaures Glycerin. Das Margarin gehört zu den verbreitetsten Fetten; es befindet sich neben Stearin vorzüglich in denjenigen Thierfetten, welche nicht ganz hart werden, und die als Schmalz oder Butter bezeichnet werden: im Menschenfett, Schweinefett, in der Kuhbutter, im Schlangenfett (Fehling) u. a. Von den festen Pflanzenfetten enthalten viele Margarin: so die Cacaobutter (Fehling), die Shea- und Galambutter, wahrscheinlich der chinesische Pflanzentalg (Thomson und Wood); in dem aus flüssigen Pflanzenölen in der Kälte sich abscheidenden festern Fett ist Margarin neben Olein enthalten, so im Baumöl, Leinöl, Behenöl u. a m.

Das Margarin ist sehr schwierig von Stearin sowohl wie vom Olein vollständig zu trennen, und es ist deshalb zweifelhaft, ob das, was als Margarin bezeichnet ward, wirklich absolut reines Margarin ist. Wir haben daher auch noch keine Elementaranalyse dieses Fettes; der Analogie nach sollte es neutrales margarinsaures Lipyloxyd $= C_2H_3O . C_{34}H_{33}O_3$ seyn.

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. XVIII, S. 102. — [2]) Bromeis Annalen der Chem. und Pharm., Bd. XLII, S. 47. Iljenho und Laskowski, Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LV, S. 88.

Um reines Margarin darzustellen, soll man Menschenfett wiederholt aus kochendem Alkohol krystallisiren, es scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in glimmerartigen Schuppen ab. (Chevreul.)

Wird frische Kuhbutter geschmolzen und durch Schütteln mit warmem Wasser gewaschen, und lässt man dieses Fett dann etwa 8 Tage zuerst bei über 20°, später bei 15° stehen, so scheidet sich aus dem flüssigen Fett unreines Margarin in weifsen festen Körnern ab. Dieses feste Fett wird zwischen Papier ausgepresst, dann, nochmals geschmolzen, längere Zeit stehen gelassen, worauf der feste Theil wieder ausgepresst wird. Das feste Fett wird dann aus einem Gemenge von 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so, nach Bromeis, vollkommen reines Margarin.

Das reine Margarin schmilzt bei 48° (Bromeis), und erstarrt bei 41° (Chevreul), es ist nach dem Erkalten spröde und porcellanartig ohne alle krystallinische Textur. Es löst sich selbst bei Siedhitze nur in geringer Menge in Alkohol, dagegen leicht in Aether; auch ein Gemenge von 2 Theilen Aether mit 1 Thl. Alkohol löst es in der Hitze leicht auf.

Aus altem Käse wird ein Margarin erhalten, welches als saures margarinsaures Lipyloxyd betrachtet werden kann; seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel:

$$C_3H_2O . HO + 2 C_{34}H_{33}O_3.$$

Wird alter Limburger Käse mit siedendem Alkohol von 0,825 specif. Gewicht behandelt, so erhält man durch Erkalten der Lösung und Verdampfen des Alkohols eine gelbe der Butter ähnliche Masse, diese wird in heifsem Aether gelöst, und die sich abscheidende weifse Fettmasse mehrere Mal daraus krystallisirt. Das so gewonnene Margarin bildet ein schön weifses Fett, welches aus mikroskopischen büschelförmig vereinigten Nadeln besteht; es schmilzt bei 53°, erstarrt aber erst bei 41°.

Verwandlungen des Margarins. 1) Durch Erhitzen wird das Margarin zerlegt, es entsteht Acrolein, Margaron und freie Margarinsäure neben empyreumatischen Producten.

2) Alkalien, die alkalischen Erden, Bleioxyd und ähnliche starke Basen zerlegen das Margarin bei Gegenwart von Wasser in der Wärme, sie verseifen es, unter Bildung von Glycerin und margarinsauren Salzen.

3) Ammoniak zeigt ein anderes Verhalten, als die fixen Alkalien, es verseift das Margarin wohl schon in der Kälte, aber nur langsam und ganz unvollständig, doch lässt wässeriges Ammoniak sich mit Schweinefett und Oel z. B. mengen. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak entsteht hier, schneller bei gelinder Wärme, neben anderen Producten das Amid der Margarinsäure.

Margaramid (Boullay) oder Elamin (Lassaigne)[1]). Dieser Körper ward von Lassaigne früher wohl bemerkt, von Boullay aber zuerst näher untersucht. Seine Zusammensetzung ist: $C_{34}H_{33}O_2 . NH_2$.

Um Margaramid darzustellen, wird Olivenöl oder Mandelöl in starkem wässerigem oder besser alkoholischem Ammoniak gelöst, oder das Oel wird mit Ammoniakgas gesättigt. Man lässt die Masse in verschlos-

[1]) Lassaigne, Compt. rend. de l'acad., T. XVI, p. 390. — Boullay, Compt. rend. de l'acad., T. XVII, p. 346. — Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. LII, S. 363; Pharm. Centralb. 1844, S. 139 u. S. 429.

senen Gläsern einige Tage bei ganz gelinder Wärme digeriren, und erwärmt die Flüssigkeit dann auf 30°, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden ist; die Masse wird nun in kochendem Alkohol gelöst, woraus das Margaramid beim Erkalten sich als eine weifse seideglänzende Masse abscheidet, während die saure Mutterlauge Glycerin, eine fette und eine nicht fette organische Säure enthält. Man krystallisirt nun das Margaramid aus kochendem Alkohol. Ob es sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf margarinsauren Aether, oder bei der Sublimation von margarinsaurem Ammoniak in einer Atmosphäre von Ammoniakgas bildet (s. Margarinsaures Ammoniak bei: Margarinsaure Salze), ist noch nicht untersucht.

Das Margaramid ist weifs, es krystallisirt in feinen Nadeln oder in Blättern, ist luftbeständig und neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Es schmilzt bei 60°, in höherer Temperatur wird es zersetzt; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit weifser leuchtender Flamme ohne Rückstand. Verdünnte Lösungen von Basen oder Säuren zerlegen das Margaramid nicht, wirken sie concentrirt und in der Wärme ein, so bildet sich Margarinsäure und Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich das Margaramid zu einer rothen wachsartigen Masse, die bei 100° unter Verdunkelung der Farbe schmilzt.

4) Concentrirte Schwefelsäure [1]) zersetzt in der Wärme das Margarin, es erfolgt eine Schwärzung und Bildung von schwefliger Säure. Bei Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Margarin in der Kälte zeigt sich bei Vermeidung aller Temperaturerhöhung keine schweflige Säure, und es entstehen alsdann zwei gepaarte Säuren, Glycerinschwefelsäure und Margarinschwefelsäure. Diese letztere Säure ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten, sondern nur gemengt mit Oleinschwefelsäure, durch der Einwirkung von 1 Theil Schwefelsäurehydrat auf 2 Theile Baumöl oder Mandelöl. Die Margarinschwefelsäure wird darauf, gemengt mit der analogen Oleinschwefelsäure, durch Zusatz von Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, da diese Sulfofettsäuren sich nicht in solchem Wasser lösen, welches freie Säure oder Salze von Kali, Natron oder Ammoniak gelöst enthält, während sie in reinem Wasser und in Alkohol löslich sind. Diese gepaarten Säuren sind nicht krystallisirbar; gegen Basen verhalten beide sich vollkommen gleich, so dass die Salze der Margarinschwefelsäure sich von denen der Oleinschwefelsäure nicht trennen lassen. Die Verbindungen der Schwefelsäuren mit Alkalien sind in Wasser löslich, und diese Salzlösungen werden durch Erd- und Metallsalze gefällt.

Wird die wässerige Lösung der freien gepaarten fetten Säuren sich selbst überlassen, so trübt sie sich in Folge der Zersetzung derselben bald, es bilden sich neben freier Schwefelsäure neue fette Säuren, die unlöslich im Wasser sind, und sich daher, so wie sie entstehen, auch abscheiden. Hierbei wird die Margarinschwefelsäure etwas vor der Oleinschwefelsäure zersetzt, so dass man zu einem gewissen Zeitpunkt die Zersetzungsproducte der ersten Säure nur mit einem Theil der durch Zerlegung der Oleinschwefelsäure gebildeten Producte gemengt hat. Aus diesem Gemenge werden dann durch Abpressen bei + 10°

[1]) Fremy, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XX, S. 50. — Vergl. auch Band III. Art.: Hydroleinsäure.

die flüssigen fetten Säuren möglichst entfernt, und darnach die festen Säuren aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so die Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure (Berzelius). Durch Umkrystallisiren gereinigt, hat diese Säure die Formel: $C_{68}H_{68}O_8 + HO$, d. i. $2(HO . C_{34}H_{33}O_3) + HO$; die freie Säure enthält also 1 Aeq. Wasser auf 2 Aeq. Margarinsäurehydrat; ob dieses Wasser durch längeres Erwärmen abgeschieden werden kann, ist nicht untersucht; die Salze dieser Säuren haben aber ganz dieselbe Zusammensetzung wie die margarinsauren Salze.

Die Metamargarinsäure schmilzt leichter als Margarinsäure, sie erstarrt bei 50°, beim langsamen Erkalten ist die Masse nach dem Erstarren krystallinisch. Bei höherer Temperatur destillirt die Säure gröfstentheils unzersetzt über. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, und besonders in Aether.

Die Metamargarinsäure bildet mit den Basen theils neutrale, besonders leicht aber saure Salze, so dass die neutralen Salze meist nur bei Ueberschuss von Basen bestehen. Die Verbindungen der Metamargarinsäure mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser unlöslich. — Die neutralen metamargarinsauren Alkalien sind in wenig warmem Wasser oder Alkohol löslich, die Lösung gelatinirt beim Erkalten, und beim Eintrocknen werden die Salze amorph erhalten.

Wird die Lösung der neutralen Salze mit Wassser oder Alkohol verdünnt, so scheidet sich sogleich aus der kalten, nach einiger Zeit auch aus der warmen Flüssigkeit doppelt-metamargarinsaures Salz in Krystallkörnern ab. Wird das doppeltsaure Salz in der 500fachen Menge Wasser gelöst, und diese Lösung durch weitern Zusatz von Wasser zersetzt, so fällt freie Metamargarinsäure in Schuppen nieder.

Während kaltes Wasser die gemengte Margarinschwefelsäure langsam zersetzt, erfolgt die Zersetzung und Abscheidung der fetten Säuren durch siedendes Wasser augenblicklich, aus den fetten Säuren lässt sich durch Behandeln mit kaltem Alkohol eine bei 60° schmelzende Säure die Hydromargaritinsäure oder Piotinsäure erhalten (Bd. III, S. 953), welche die Elemente der Margarinsäure plus 2 Aeq. Wasser enthält, nämlich $HO . C_{34}H_{35}O_5$ (Siehe Bd. III, S. 953).

Wird die kalte Lösung der Margarinschwefelsäure nicht sogleich, aber ehe sie vollständig zersetzt ist, bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine Doppelsäure aus Metamargarinsäure und Hydromargaritinsäure, welche Säure auch unmittelbar durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile erhalten werden kann; diese Doppelsäure ist die Hydromargarinsäure (Fremy) oder Paramargarin-Piotinsäure (Berzelius). (S. Bd. III, S. 953.) *Fe.*

Margarinsäure, Margarylsäure, Metastearinsäure (nach Laurent und Gerhardt), die durch Verseifung des sehr verbreiteten Margarins erhaltene fette Säure.

Die Zusammensetzung des Hydrats der Margarinsäure ist: $HO . C_{34}H_{33}O_3$; rationelle Formel, nach Kolbe: $HO . (C_{32}H_{33})^\frown C_2, O_3$.

Die Margarinsäure ist von Chevreul entdeckt, die richtige Zusammensetzung derselben und ihre Verbindungen wurden erst von Varrentrapp [1]) ermittelt, und später von Bromeis und Anderen

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 65, u. Bd. XLII, S. 48.

vielfach bestätigt. Hiernach lässt sich die Margarinsäure als ein höheres Oxyd des Radicals der Talgsäure ansehen. — Nach der Behauptung von Laurent und Gerhardt haben die Talgsäure und Margarinsäure gleiche Zusammensetzung [1]), beide wären isomer.

Die Margarinsäure findet sich in geringer Menge im menschlichen Blut, in der Galle (Lecanu), ferner im Kornfuselöl, vielleicht auch im Wachs (Brodie); sie wird gewöhnlich durch Zersetzung des Margarins erhalten, durch Verseifung desselben mit starken Basen, auch bei seiner Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch trockne Destillation desselben. Sie bildet sich aufserdem bei der trocknen Destillation von Stearin und Stearinsäure oder von Wachs, ferner wenn Talgsäure, Wachs (Gerhardt) [2]), oder Oelsäure (Sacc) [3]) mit Salpetersäure behandelt werden, so wie auch bei der Destillation von Oel oder Oelsäure mit Schwefel (Anderson) [4]), und durch Einwirkung von Chromsäure auf Stearinsäure.

Zur Darstellung der Margarinsäure verwendet man vortheilhaft Menschen- oder Gänsefett, oder das feste aus Baumöl in der Kälte sich abscheidende Fett, oder auch eine reine talgfreie Oelseife. Das verseifte Fett (die Seife) wird in heifsem Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, das getrocknete Bleisalz mit Aether behandelt, welcher margarinsaures Blei ungelöst zurücklässt, und dieses dann mit einer weingeistigen Lösung von Salzsäure zersetzt, wobei Chlorblei sich abscheidet, während die Margarinsäure sich im Alkohol löst. — Statt mit Bleisalz kann man die Seifenlösung auch mit Chlorcalcium fällen, wonach man den getrockneten Niederschlag ebenfalls mit Aether behandelt, und den Rückstand durch Kochen mit wässeriger Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene fette Säure wird einige Mal mit Wasser umgeschmolzen, und dann in Alkohol gelöst.

Aus geschmolzener und durch Waschen mit Wasser gereinigter Butter kann man sehr reine Margarinsäure darstellen, wenn man die Butter etwa 8 Tage bei etwas über + 20° stehen lässt; dabei scheidet sich das festere Fett in körnigen Massen ab, welches man zuerst zwischen Papier abpresst, dann mit kaustischer Lauge verseift; die Seife wird durch wässerige Säure zersetzt, und die abgeschiedene Säure aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Da die der Margarinsäure sonst hartnäckig anhängende Talgsäure durch trockene Destillation und durch Salpetersäure in Margarinsäure verwandelt wird, so wählt man zweckmäfsig diese Methoden, die Säure rein zu erhalten. Man destillirt das Margarinsäure haltende Gemenge von fetten Säuren, welches zur Fabrikation von Stearinsäurekerzen dient, reinigt das Destillat von der flüssigen Säure durch Pressen zwischen Papier, und kocht es mit Wasser, um alle flüchtigen Producte zu entfernen, verseift die Säuren dann mit überschüssigem kohlensauren Natron, und fällt die Seifenlösung mit Chlorcalcium; das getrocknete Gemenge von kohlensaurem Kalk und den Kalksalzen der fetten Säuren wird mit Aether ausgezogen, um einige anhängende Zersetzungsproducte zu entfernen, dann der Rückstand mit wässeriger Salzsäure in der Wärme

[1]) Compt. rend. des trav. chim. per Laur. et Gerh. 1849. p. 337; Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LXXII, S. 272. — [2]) Compt. rend. Bd. XVI, p. 940. — [3]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 225. — [4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 376.

zersetzt, und die in Wasser umgeschmolzene fette Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

Einfach ist die Darstellung der Margarinsäure aus roher Stearinsäure durch 10 Minuten langes Kochen derselben mit dem gleichen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure (von 1,28 specif. Gewicht); das nach dem Erkalten sich ausscheidende Fett wird in heifsem Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol krystallisirt.

Die nach der einen oder andern Methode erhaltene Margarinsäure wird durch Umkrystallisiren in Alkohol von fremden fetten Säuren gereinigt, sie krystallisirt aus dieser Lösung beim raschen Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen oder sonst in feinen Nadeln; durch Umschmelzen im Wasser werden diese am sichersten von allem Alkohol befreit.

Die reine geschmolzene Margarinsäure ist farblos, ohne Geruch und ohne Geschmack, bildet eine auf dem Bruch krystallinische Masse, ist unlöslich im Wasser, sehr löslich in Aether oder wasserfreiem Weingeist; gewöhnlicher wasserhaltender Weingeist löst sie nur in der Wärme in grofser Menge, beim Erkalten krystallisirt sie gröfstentheils wieder heraus; die Lösung der Säure reagirt deutlich sauer. Die Margarinsäure schmilzt bei 60°, über 300° lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren; findet während der Destillation Luftwechsel statt, so wird ein kleiner Theil der Säure zersetzt; es bleibt dann etwas Kohle zurück, und das Destillat ist schwach gelblich gefärbt.

Fast reine Margarinsäure kam vor einigen Jahren von Nord-Amerika als *Solar-Spermaceti* oder Solarstearin in den Handel; sie unterscheidet sich vom Wallrath durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol, durch die Verseifbarkeit mittelst kohlensauren Natrons, und durch ihren Schmelzpunkt; durch letzteren auch von der Talgsäure; dabei ist aber zu beachten, dass Gemenge von Talg- und Margarinsäure nicht den mittleren Schmelzpunkt der reinen Säuren zeigen, sondern meist einer niedrigeren; ein Gemenge von 1 Talgsäure und 3 Margarinsäure schmilzt selbst schon bei 56°, also leichter als die Margarinsäure[1]).

Verwandlungen der Margarinsäure. 1) Chlor und Brom zersetzen die geschmolzene Margarinsäure; dabei geht Chlor- oder Bromwasserstoff fort, und es bildet sich ein Chlor- oder eine bromhaltende fette Säure, die aber nicht näher untersucht ist.

2) Durch Salpetersäure[2]) wird die Margarinsäure bei fortgesetztem Erhitzen leicht oxydirt, es entwickelt sich Stickoxydgas, und als Endproduct der längere Zeit fortgesetzten Einwirkung wird Pimelinsäure, Korksäure und Bernsteinsäure erhalten; es ist aber wahrscheinlich, dass diese Producte nicht unmittelbar entstehen, sondern dass sich zuerst Uebergangsproducte bilden, deren weitere Oxydation die genannten Säuren liefert; diese Mittelglieder sind (nach Gerhardt)[3]) Adipinsäure, Lipinsäure und Azoleinsäure.

3) Durch Bleihyperoxyd[4]) wird die Margarinsäure oxydirt; bei höherer Temperatur wird die Säure dadurch förmlich verbrannt; steigt die Temperatur bei der Einwirkung nicht über 120°, so ent-

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. LVII. S. 37. — [2]) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. XXXV, S. 87. — [3]) Revue scient. du doct. Quesn. Nro. 58. 1844; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 91. — [4]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 70.

weicht nur Wasser, und es bildet sich eine pflasterähnliche zähe Masse, ein Gemenge, welches noch freie und unveränderte Margarinsäure enthält; wird die freie fette Säure mit Alkohol ausgezogen, und nochmals mit Bleihyperoxyd behandelt, so erhält man durch Zersetzung des Bleisalzes und Umkrystallisiren der fetten Säure aus Alkohol, wobei man nur die zuletzt in kleinen runden Körnern sich ausscheidende Säure sammelt, ein Fett, welches sich nach dem Trocknen mehr erdig als fettig anfühlt, und bei 43° schmilzt. Diese Säure ist dann Uebermargarinsäure, ein höheres Oxyd des Margaryls ($C_{34}H_{33}$), wahrscheinlich $HO . C_{34}H_{33}O_4$.

4) Concentrirte Schwefelsäure löst die Margarinsäure ohne sich zu schwärzen, Wasser scheidet die fette Säure aus dieser Lösung im veränderten Zustande ab, (vergl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure).

5) Wird wasserfreie Phosphorsäure[1]) mit Margarinsäure im Wasserbade zusammen geschmolzen, so erhitzt die Masse sich stark, es bildet sich Phosphorsäurehydrat und Margaran (wahrscheinlich $C_{68}H_{65}O_5$), wonach also 1 Aeq. Phosphorsäure aus 2 Aeq. Margarinsäurehydrat 3 Aeq. Wasser aufnimmt. Man kocht nach beendigter Reaction die Masse mit Wasser aus, wobei sich das unreine Margaran in braunen Klumpen abscheidet, die, ohne zu schmelzen, auf dem siedenden Wasser schwimmen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, zieht man durch kochenden Alkohol unveränderte Margarinsäure aus, während sich das Margaran hierbei auf dem Boden des Kolbens als eine braune Flüssigkeit sammelt, die beim Erkalten erstarrt, und dann auf Wasser schwimmt. Das Margaran wird beim Erwärmen weich, und allmälig zwischen 60° und 65° flüssig, es ist braun, vielleicht von fremden Beimengungen; es verbindet sich nicht mit Basen. Durch Einwirkung von starker rauchender Salpetersäure wird das Margaran unter heftiger Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, und man erhält eine wachsartige, nach dem Erkalten noch weiche Masse.

Erhitzt man Margaran mit gewöhnlicher Salpetersäure, so findet eine viel weniger heftige Reaction statt, und man bekommt eine wachsartige, nach dem Erkalten spröde Masse, deren Analyse die Formel $C_{68}H_{64}O_7$ gab.

6) Durch trockne Destillation. Für sich destillirt, wird nur ein kleiner Theil Margarinsäure zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und etwas Wasser, Margaron und etwas Kohlenwasserstoff (Margarylwasserstoff), und es bleibt wenig Kohle zurück; die gröfsere Menge der Margarinsäure destillirt unverändert über. Wird dagegen die Margarinsäure mit $1/4$ ihres Gewichts an kaustischem Kalk gemengt und destillirt, so destillirt nur Anfangs eine geringe Menge Margarinsäure unzersetzt, dann kommt Margaron und Kohlensäure und ein flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Margarylwasserstoff ($C_{32}H_{33} . H$) und verschiedene gefärbte empyreumatische Producte; in der Retorte bleibt Kalk und kohlensaurer Kalk, durch Kohle schwarz gefärbt. — Wird der Margarinsäure bei der Destillation viel mehr als $1/4$ Kalk zugesetzt, so wird nur ein flüssiges Product erhalten, aus dem sich kein Margaron ausscheiden lässt. (Vgl. d. A. Margaron und Margarylwasserstoff.)

7) Durch Erhitzen der Margarinsäure mit überschüssigem Kali

[1]) Erdmann, im Journ. für prakt. Chem. Bd. XXV, S. 501.

Kalk bilden sich durch Brom verdichtbare Gase, welche hauptsächlich aus Propylengas, Valylen und ölbildendem Gas bestehen, während die durch Brom nicht verdichteten Gase hauptsächlich Sumpfgas und Wasserstoff enthalten (Cahours) [1]. *Fe.*

Margarinsaure Salze. Die Margarinsäure giebt nur mit den Alkalien lösliche Salze; die wässerige warme Lösung derselben gelatinirt beim Erkalten, aus der heifsen alkoholischen nicht zu concentrirten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten krystallinisch aus. Die margarinsauren Salze der Erden und Metalloxyde sind im Wasser unlöslich, einige lösen sich in Alkohol oder Terpentinöl, besonders die sauren Salze. In Aether sind alle margarinsauren Salze unlöslich; den sauren Salzen entzieht der Aether leicht einen Theil der Säure.

Margarinsaures Aethyloxyd. $C_4H_5O.C_{34}H_{33}O_3$. Diese Verbindung darzustellen, löst man 1 Theil Margarinsäure in 4 bis 5 Theilen absoluten Alkohol, und leitet in die warme Lösung trockenes Salzsäuregas so lange, bis der Aether sich als eine ölige Schicht ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser und Auswaschen mit lauwarmem wasserhaltigen Alkohol werden die Salzsäure und Margarinsäure fortgeschafft. Man löst nun den Aether bei $+ 40^0$ in gewöhnlichem Alkohol, und lässt die nicht vollständig gesättigte Lösung dann auf $+ 8^0$ oder etwas darunter langsam erkalten; hierbei scheidet der Aether sich in grofsen, stark glänzenden spiefsigen Krystallen ab, die den Krystallen von Cholesterin gleichen. Durch Kochen mit Wasser werden sie von den letzten Spuren Alkohol befreit.

Das margarinsaure Aethyloxyd ist weifs, geruch- und geschmacklos, es schmilzt bei $21,5^0$ zu einem Oel, welches beim Erkalten wieder krystallinisch wird. Bei höherer Temperatur lässt es sich unverändert überdestilliren. Es löst sich nicht in Wasser, ist aber in Alkohol und Aether löslich. Durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien wird es zersetzt.

Margarinsaures Ammoniak, neutrales. Dieses Salz bildet sich, ohne sichtbare Veränderung der Krystallschuppen der Säure, wenn Margarinsäure mit starkem kaustischen Ammoniak übergossen wird. Man erhält es auch, wenn Ammoniakgas über mit wenig Alkohol befeuchtete Margarinsäure geleitet, und dabei die Masse schwach erwärmt wird, so dass der Alkohol verdunstet. Das Salz löst sich in viel verdünntem kaustischen Ammoniak in der Wärme ohne Zersetzung, und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. Eine concentrirte wässerige Lösung des Salzes gelatinirt beim Erkalten. Wird das trockene Salz in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich Wasser und ein weifses Sublimat (Margaramid?), welches nicht weiter untersucht ist.

Saures margarinsaures Ammoniak bildet sich, wenn man das neutrale Ammoniaksalz an der Luft trocknen lässt, oder wenn man es mit Wasser schüttelt, oder in einer gröfseren Menge von heifsem Wasser löst; es scheidet sich dann saures Salz in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

Margarinsaurer Baryt: $BaO.C_{34}H_{33}O_3$. Dieses Salz wird leicht erhalten durch Fällung einer Lösung von margarinsaurem Natron

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 143.

in schwachem Alkohol mit einer wässerigen Lösung von Chlorbaryum. Es ist ein weifses lockeres Pulver, welches bei höherer Temperatur schmilzt, dabei sich aber braun färbt.

Margarinsaures Bleioxyd: $PbO . C_{34} H_{33} O_3$. Dieses Salz fällt nieder, wenn das Natronsalz mit einer schwach sauren Lösung von essigsaurem Blei gefällt wird. Der anfangs voluminöse Niederschlag ist nach dem Trocknen weifs und ziemlich schwer, und wird in diesem Zustande nicht von Wasser, wohl aber von Alkohol befeuchtet. Das Salz löst sich in etwa 33 Theilen kochenden Alkohols, in jedem Verhältniss in siedendem Terpentinöl und Steinöl. Im feuchten Zustande fängt das Salz schon bei 80° an zu schmelzen; ist es aber zuvor bei niederer Temperatur getrocknet, so schmilzt es erst über 120°.

Margarinsäure und Bleioxyd verbinden sich beim Erhitzen leicht mit einander; werden gleiche Aequivalente beider erhitzt, so wird ein Salz von gleicher Zusammensetzung, wie das auf nassem Wege dargestellte, erhalten. Das so erhaltene Salz schmilzt bei etwas höherer Temperatur gegen 130° (nach Berzelius' Angabe erst bei 180°, diese Angabe wird aber wohl auf einem Irrthum beruhen).

Margarinsaures Bleioxyd ist in dem mit Baumöl oder Schweinefett dargestellten Bleipflaster enthalten.

Ein saures Bleisalz bildet sich beim Zusammenschmelzen von 100 Thln. Säure mit 21 Thln. Bleioxyd; dieses Salz ist weifs und spröde, und schmilzt bei 75° bis 80° zu einer durchsichtigen Masse; es löst sich in 25 Theilen siedenden Alkohols, beim Erkalten scheidet sich neutrales Salz ab, während die freie Säure gelöst bleibt. Gegen Aether, Steinöl und Terpentinöl verhält es sich wie das neutrale Salz.

Digerirt man das neutrale gefällte margarinsaure Blei mit basisch-essigsaurem Blei, so wird der zuerst voluminöse Niederschlag bald körnig, und enthält nun margarinsaures Bleioxyd in Verbindung mit basisch-essigsaurem Blei ($2 [PbO . C_{34}H_{33}O_3] + 6 PbO . C_4H_3O_3$) (Varrentrapp).

Margarinsaures Kali: $KO . C_{34} H_{33} O_3$. Um es darzustellen, löst man 1 Thl. Säure siedend in einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 5 Thln. Wasser, beim Erkalten scheidet sich das Salz in Körnern ab; wird es dann in wenig siedendem Alkohol gelöst, so krystallisirt es daraus in schwach glänzenden Schuppen. Das Salz ist weicher als das talgsaure Kali, trocken zieht es aus der Luft begierig Feuchtigkeit an; mit der 10fachen Menge Wasser übergossen, bildet es eine Gallerte, die bei 70° eine klare Auflösung giebt, beim Erkalten sich aber trübt durch theilweise Zersetzung. — Alkohol löst von dem Salz bei gewöhnlicher Temperatur nur $1/_{80}$; 1 Thl. Salz löst sich in 10 Thln. siedendem Alkohol, und bildet damit beim Erkalten eine Gallerte. Aether löst das Salz nicht, entzieht ihm aber eine geringe Menge Margarinsäure.

Saures margarinsaures Kali ($KO . C_{34}H_{33}O_3 + HO . C_{34}H_{33}O_3$) scheidet sich in kleinen wenig glänzenden Blättchen ab, sobald das neutrale Salz oder seine Lösung mit überschüssigem Wasser zusammengebracht wird. Das Salz löst sich in der Kälte kaum in 300 Thln., in der Siedhitze schon in 3 Thln. 90procentigem Weingeist. Aus der weingeistigen Lösung fällt bei Zusatz von Wasser ein übersaures Kalisalz nieder

Margarinsaurer Kalk: $CaO . C_{34} H_{33} O_3$. Dieses Salz fällt beim Fällen einer Lösung von margarinsaurem Natron mittelst Chlorcalcium

als ein weifses Pulver nieder. Es ist schmelzbar, fast unlöslich in Aether und Alkohol, in der Hitze leicht löslich in Terpentinöl.

Margarinsaures Lipyloxyd s. Margarin.

Margarinsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{34}H_{33}O_3$. Lässt man trockenes Salzsäuregas auf eine erwärmte Lösung von 1 Thl. Margarinsäure und 3 bis 5 Thln. Holzgeist einwirken, so scheidet sich in wenigen Minuten margarinsaures Methyloxyd als ölartige Flüssigkeit am Boden aus. Durch Umschmelzen mit Wasser wird die freie Salzsäure entfernt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Holzgeist wird die Verbindung gereinigt.

Dieser Aether ist nun weifs krystallinisch, er schmilzt bei 28°, und destillirt bei hoher Temperetur, wie es scheint unzersetzt, über. Das Destillat zeigt denselben Schmelzpunkt wie vorher. Der Aether ist in der Kälte geruchlos, in der Wärme hat er einen schwachen, etwas aromatischen und zugleich fettigen Geruch, er hat ein specif. Gewicht von 0,94. Er löst sich nicht in Wasser, und auch nur schwierig in kaltem Alkohol oder Holzgeist, dagegen löst er sich fast in jedem Verhältniss in diesen Flüssigkeiten, wenn sie damit bis zum Sieden erhitzt werden; aus einer nicht zu verdünnten heifsen Lösung in Alkohol oder Holzgeist scheidet der Aether sich wieder als eine ölige Schicht ab, aus verdünnten Lösungen krystallisirt er in feinen blättrigen Krystallen, die, an der Luft getrocknet, sehr lockere perlmutterglänzende Schüppchen bilden. Er ist auch in Aether leicht löslich. Durch Erhitzen mit reinem Kali in wässeriger oder weingeistiger Lösung wird der Aether leicht zersetzt in Holzgeist und Margarinsäure.

Wird die Lösung von Margarinsäure in Holzgeist längere Zeit mit trockener gasförmiger Salzsäure behandelt, so sammelt der zuerst am Boden ausgeschiedene Aether sich zuletzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Durch Umkrystallisiren desselben wird dann zuweilen aufser der bei 28° schmelzenden Verbindung eine andere erhalten, welche erst bei 34° schmilzt, auch nach der Destillation noch diesen Schmelzpunkt zeigt, sonst aber alle Eigenschaften der ersteren Verbindung hat, und, wie es scheint, auch dieselbe oder nahe dieselbe Zusammensetzung. Es ist schwierig zu entscheiden, ob die eine dieser Verbindungen vielleicht neutrales ($C_2H_3O . C_{34}H_{33}O_3$), die andere saures ($C_2H_3O . C_{34}H_{33}O_3 + HO . C_{34}H_{33}O_3$) margarinsaures Methyloxyd sey, dies lässt sich wenigstens durch die Elementaranalyse kaum mit Sicherheit nachweisen, da beiden Formeln fast die gleiche procentische Zusammensetzung entspricht; nach den Formeln sollte nämlich enthalten seyn in 100 Theilen:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
bei dem neutralen Salz . . .	76,88	12,68
bei dem saurem Salz	75,81	12,63.

Margarinsaures Natron: $NaO . C_{34}H_{33}O_3$. Dieses Salz wird wie das neutrale Kalisalz dargestellt; aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab. Es löst sich in 10 Theilen heifsem Wasser, die Lösung bildet beim Erkalten einen zähen Seifenleim. Es löst sich leicht in Weingeist, die concentrirte Lösung gelatinirt beim Erkalten; aus der verdünnten Lösung krystallisirt es in strahligen Massen (so in den Sternchen, welche sich im Opodeldoc zeigen). Kaltes Wasser zersetzt das Natronsalz kaum; wird 1 Thl. Salz in 100 Thln. siedenden Wassers gelöst, so scheidet sich beim Er-

kalten ein Gemenge von neutralem und saurem Salz ab; wird 1 Thl. Salz in 1500 Thln. kochenden Wassers gelöst, so fällt beim Erkalten saures margarinsaures Natron: $NaO.C_{34}H_{33}O_3 + HO.C_{34}H_{33}O_3$, in perlmutterglänzen Schuppen nieder. Das saure Salz ist schmelzbar, unlöslich im Wasser, löslich im Weingeist, seine Lösung röthet Lackmus. Wasser fällt aus der weingeistigen Lösung des sauren Salzes ein übersaures Salz, worauf dann die Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Neutrales margarinsaures Natron, zuweilen gemengt mit margarinsaurem Kali, macht einen Bestandtheil der gewöhnlichen Oel- und Fettseife aus.

Margarinsaures Silberoxyd: $AgO.C_{34}H_{33}O_3$. Zu seiner Darstellung wird eine weingeistige Lösung von margarinsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in schwachem Spiritus gefällt. Der Niederschlag ist weifs voluminös, er färbt sich am Licht langsam; heifser Alkohol entzieht der Verbindung etwas Säure.

Die Lösungen von margarinsaurem Kali oder Natron fällen die Lösung der Salze von Bittererde, Thonerde, Kupferoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. Werden die Salze dieser Metalloxyde oder Basen zuerst mit etwas Säure versetzt, so fallen saure margarinsaure Salze nieder. Die margarinsauren Salze derjenigen Oxyde, die gewöhnlich gefärbte Salze geben, sind auch gefärbt, nur meistens weniger dunkel, als die übrigen Salze desselben Oxyds. *Fe.*

Margarinschwefelsäure. Eine gepaarte, von Fremy entdeckte Schwefelsäure, welche bis jetzt aber nur gemengt mit Oleinschwefelsäure bekannt ist, und neben dieser durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Baumöl oder Mandelöl erhalten wird. (Vergl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure.) *Fe.*

Margarit (von μάργαρον, Perle), Perlglimmer, ein glimmerartiges Mineral, welches, nach Breithaupt[1]), hinsichtlich aller seiner äufseren Kennzeichen wohl mit dem von Perowsky entdeckten und von Nordenskjöld[2]) beschriebenen Diphanit identisch seyn dürfte. Durch die chemische Analyse ist dies noch nicht vollkommen bestätigt, da Du Menil's analytische Untersuchung des Margarit einen beträchtlichen Verlust ergeben hat.

	Diphanit. (Ewreinoff)	Margarit. (Du Menil)
Kieselerde	34,02	37,00
Thonerde	43,33	40,50
Kalkerde	13,11	8,96
Eisenoxydul	3,02	4,50
Manganoxydul	1,05	—
Wasser	5,34	1,00
Natron	—	1,24
	99,87	93,20 (6,80 Verlust)

Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen sind hiernach:

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
Diphanit =	17,67	20,23	4,63	4,73
Margarit =	19,21	18,94	3,88	0,89.

[1]) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1848, Nr. 19. — [2]) Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXX, S. 554.

Was zuerst den Diphanit betrifft, so hat Ewreinoff aus seiner Analyse die Formel

$$[2(2RO.SiO_3)+3(2Al_2O_3.SiO_3)]+4HO$$

abgeleitet, welche, obwohl der gefundenen Zusammensetzung nahe entsprechend, nicht gerade eine wahrscheinliche genannt werden kann. Versuchen wir auf dem Wege der polymeren Isomorphie diese Zusammensetzung auf eine andere Weise zu deuten. Das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3:Al_2O_3=17{,}67:20{,}23$ lässt sich auf kein einfaches zurückführen, bringt also auf die Vermuthung, dass entweder die betreffende Analyse nicht richtig sey, oder dass die Thonerde in diesem Mineral ganz oder theilweise die Rolle einer Säure ($3Al_2O_3$ isomorph mit $2SiO_3$) spiele. Ersteres ist nicht wohl anzunehmen, da die angegebene Zusammensetzung des Diphanit das Resultat dreier mit Sorgfalt ausgeführter Analysen ist. Die ganze Menge der Thonerde kann ferner nicht als elektronegativer Bestandtheil auftreten, da sonst ein bedeutender Mangel an Basen stattfinden würde; dass aber ein Theil derselben als solcher auftritt, wird um so wahrscheinlicher, als das Mineral nur wenig Kieselerde enthält. Welche Quantität Thonerde soll aber als Säure und welche als Base angenommen werden? Darüber giebt uns die Zusammensetzung des Margarit einen Wink. In letzterem ist das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3:Al_2O_3=19{,}21:18{,}94$, also sehr nahe $=1:1$. Bringen wir daher das betreffende Sauerstoff-Verhältniss des Diphanit auf dieselbe Proportion. Dies geschieht, indem wir $3\times0{,}512=1{,}536$ vom Sauerstoff der Thonerde abziehen und $2\times0{,}512=1{,}024$ zum Sauerstoff der Kieselerde hinzulegen. Es wird alsdann $[SiO_3]:Al_2O_3=18{,}694:18{,}694$; und folglich:

	$[SiO_3]$	Al_2O_3	RO	HO
Diphanit =	18,69	18,69	4,63	4,73
	SiO_3			
Margarit =	19,21	18,94	3,88	0,89.

Betrachtet man nun das Wasser im Diphanit als basisches, setzt also 3HO isomorph mit RO, so ergiebt sich

	$[SiO_3]$	Al_2O_3	(RO)
Diphanit =	18,69	18,69	6,21
=	3	3	1

Diesem Sauerstoff-Verhältniss entspricht ein Atomen-Verhältniss von 1:1:1, welches zu der einfachen Formel

$$2(RO).[SiO_3]+2Al_2O_3.SiO_3$$

führt. Dass dem Margarit eine gleiche Formel zukomme, ist sehr wahrscheinlich. Der bedeutende Verlust, welchen DuMenil's Analyse ergeben hat, dürfte größtentheils in Wasser bestehen, da der Margarit, gleich vielen ähnlichen Mineralien, sein Wasser erst bei einer sehr starken und lange fortgesetzten Glühhitze vollständig entweichen lässt. Nimmt man an, dass der Margarit circa 7 Proc. Wasser enthält (wobei sich immer noch ein Verlust der Analyse von 1,04 Proc. ergeben würde), so erhält man die Sauerstoff-Proportion

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
Margarit =	19,21	18,94	3,88	6,22
			(RO)	
=	19,21	18,94	5,95,	

also ebenfalls annähernd 3:3:1, wie beim Diphanit. — Der Diphanit (von δι und φαίνω, auf die Eigenschaft hindeutend, dass er in verschie-

dener Richtung ein verschiedenes Ansehen hat) krystallisirt in hexagonalen Prismen, mit ausgezeichnet vollkommenen Blätterdurchgängen parallel der Basis, wie alle Glimmerarten. Die Prismen, von der Seite angesehen, haben bläuliche Farbe, Glasglanz und sind durchsichtig; auf die vollkommene Spaltungsfläche aber gesehen, ist das Mineral weifs, perlmutterglänzend und undurchsichtig, wenn man nicht sehr dünne Blättchen desselben vor sich hat. Häufiger als in solchen Krystallen kommt der Diphanit in weifsen glimmerartigen Tafeln und Schuppen vor, in welcher Form er von dem Margarit nicht zu unterscheiden ist. Beide Mineralien haben ein specif. Gew. von nahe 3,05 und stimmen auch in ihren andern wesentlichen Kennzeichen mit einander überein. Der Diphanit findet sich in den bekannten Smaragdgruben des Ural, woselbst er mit Cymophan, Smaragd und Phenakit auf einem braunen Glimmerschiefer sitzt. Die Fundstätte des Margarit ist Sterzing in Tyrol. *Th. S.*

Margaron [1]). Das Aceton der Margarinsäure, von Bussy 1833 entdeckt. Formel: $C_{33}H_{33}O$.

Diese Verbindung ward von Bussy aus margarinsaurem Kalk dargestellt, von Redtenbacher aus Talgsäure. Varrentrapp hat für das aus margarinsauren Kalk erhaltene Margaron die richtige Zusammensetzung ermittelt. Um diesen Körper darzustellen, destillirt man Margarinsäure mit $\frac{1}{4}$ Aetzkalk, bis die Destillationsproducte sehr gefärbt erscheinen. Das Destillat wird mit Kalilauge gekocht, um die freie Säure auszuziehen, und der Rückstand in Aether gelöst und krystallisirt, um den flüssigen Kohlenwasserstoff in Lösung zu bekommen. Die erhaltenen Krystalle werden wiederholt aus Aether krystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen; Alkohol ist hier nicht so gut anwendbar, da der flüssige Kohlenwasserstoff sich nicht so leicht darin löst als in Aether. (Varrentrapp.)

Man erhält das Margaron auch aus Talgsäure, wenn man diese für sich destillirt, und das Destillirte auf gleiche Weise zuerst mit Lauge und dann mit Aether behandelt.

Das Margaron ist weifs und krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die sich leicht zerreiben lassen, dabei aber stark elektrisch werden. Es schmilzt bei 77°, auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich ohne Rückstand; in einer Retorte destillirt, zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle. Es löst sich beim Sieden in 50 Theilen starkem wasserhaltigen Weingeist, 100 Thle. absoluter Weingeist lösen 15 Thle. Margaron; Aether löst in der Wärme fast $\frac{1}{4}$ seines Gewichts; beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil aus der Lösung. Wie Aether verhalten sich Essigäther und Terpentinöl.

Das Margaron verhält sich vollkommen indifferent, selbst gegen siedende kaustische Lauge.

Das geschmolzene Margaron wird durch Chlorgas zersetzt, und in eine farblose durchsichtige Flüssigkeit verwandelt. Salpetersäure greift es selbst beim Erwärmen kaum an. Schwefelsäure zersetzt es beim Er-

[1]) Bussy, Annales de chim. et phys. [2], T. LIII, p. 401; Annal. der Chem. und Pharm., Bd. IX, S. 263. Redtenbacher, Annalen der Chem. und Pharm., Bd. XXXV, S. 57. Varrentrapp, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 80.

wärmen vollständig, die Masse wird schwarz und es entwickelt sich schweflige Säure.

Die Bildung von Margaron ist die Ursache, dass das Destillat der Talgsäure, Margaron haltende Margarinsäure, fast denselben Schmelzpunkt zeigt, wie die unveränderte Talgsäure, was schon Chevreul bemerkte.

Ein dem Margaron ähnlicher Körper wird durch Destillation von Talgsäure mit Kalk erhalten (vergl. Margaryloxyd). *Fe.*

Margaryl. Das bis jetzt nicht isolirte Radical:

$$C_{34}H_{33} \text{ oder } (C_{32}H_{33})^\frown C_2$$

welches in der Margarinsäure und Talgsäure, wahrscheinlich auch im Margaryloxyd und in der Uebermargarinsäure enthalten ist. Wird dieses Radical mit M bezeichnet, so ist

MO das Margaryloxyd,
M_2O_5 die Talgsäure oder Untermargarylsäure,
MO_3 die Margarin- oder Margarylsäure,
MO_4 die Uebermargarylsäure (s. Margarinsäure, Verwandlungen durch Bleihyperoxyd). *Fe.*

Margarylen, Margarylwasserstoff [1]). Die Wasserstoffverbindung des Margaryls. $C_{32}H_{34}$ oder $C_{32}H_{33}.H$.

Vielleicht ist dies der von Redtenbacher untersuchte flüssige Kohlenwasserstoff, der sich bei der trockenen Destillation von Margarinsäure oder Talgsäure hauptsächlich zuletzt bildet, daher auch der durch Destillation dargestellten Margarinsäure so wie dem Margaron stets beigemengt ist. Man erhält diesen Kohlenwasserstoff neben Margaron, wenn man die trockene Natron- oder besser Kalkseife, welche mit vorher destillirter Margarinsäure dargestellt ist, mit Aether auszieht; ein Theil des Margarons scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Erkalten ab; durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge erhält man, wenn nur wenig Margaron mehr vorhanden ist, eine flüssig bleibende Lösung desselben im Kohlenwasserstoff. Durch fractionirte Destillation dieser Flüssigkeit bekommt man in den ersten Theilen des Destillats den Kohlenwasserstoff ziemlich rein (Redtenbacher). Die weiteren Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs sind nicht bekannt, es ist deshalb nicht erwiesen, ob derselbe wirklich das angegebene Aequivalentgewicht hat, oder ob es ein anderer polymerer Kohlenwasserstoff ist. *Fe.*

Margaryloxyd [2]), Stearon (Bussy). Margaron zum Theil. Von Bussy und später von Redtenbacher durch Destillation von Talgsäure mit Aetzkalk dargestellt.

Für die Zusammensetzung sind gefunden in 100 [3]):

	Bussy.	Redtenbacher.
Kohlenstoff . .	83,2	82,6
Wasserstoff . .	13,7	13,8
Sauerstoff . . .	3,1	3,6

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 59. — [2]) Bussy, Annales de chim. et phys., [2], T. LXXX, p. 410; Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. IX, S. 269. Redtenbacher, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XXXV, S. 58. — [3]) In den folgenden Angaben sind die Resultate der Analyse auf C = 75 und H = 12,5 umgerechnet, wodurch die Zahlen ein anderes Verhältniss geben, als in den Original-Abhandlungen.

Daraus lassen sich zwei Formeln berechnen:

C_{34}	83,2	C_{33}	82,6
H_{33}	13,4	H_{33}	13,5
O	3,4	O	3,9

Es ist schwierig zu entscheiden, welche Formel die richtige sey, da keine Verbindung des Körpers hervorgebracht und auch das specif. Gewicht des Dampfes nicht bestimmt werden konnte. Der gröfsere Kohlenstoffgehalt in der Analyse von Bussy liefse sich als von beigemengtem Kohlenwasserstoff herrührend denken; denn dass für das eigentliche Margaron constant eine andere Zusammensetzung gefunden ist, als für das Product der Destillation von Talgsäure mit Kalk, zeigen folgende Analysen des eigentlichen Margarons:

Zusammensetzung in 100:

	Bussy [1].	Varrentrapp.	Redtenbacher [2].
Kohlenstoff . .	82,2	81,2 bis 81,9	82,2
Wasserstoff . .	13,5	13,6 » 13,8	13,8
Sauerstoff . .	4,3	5,2 » 4,3	4,0

Man erhält das Margaryloxyd, wenn man Talgsäure mit 1/4 ihres Gewichts Aetzkalk gemengt destillirt, das Destillat zuerst mit Kalilauge auskocht, und den Rückstand durch wiederholte Krystallisationen aus Aether reinigt. Das so gereinigte Margaryloxyd ist ein weifser perlmutterglänzender Körper, der vollkommen alle Eigenschaften des Margarons hat, nur einen höheren Gehalt an Kohlenstoff und einen höheren Schmelzpunkt zeigt, er schmilzt bei 86° (Bussy) oder 82° (Redtenbacher), und dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht, wenn der Körper wiederholt aus Aether krystallisirt wird. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, über die Identität oder Verschiedenheit des Margarons und Margaryloxyds definitiv zu entscheiden. *Fe.*

Margarylsäure syn. mit Margarinsäure.

Margarylwasserstoff syn mit Margarylen.

Marienbad ist gleichbedeutend mit Wasserbad, s. Bad.

Marienglas s. Gyps.

Marineleim s. Kitte. Bd. IV, S. 363.

Marinemetall ist eine Legirung genannt, welche Wetterstedt im Jahre 1833 zum Beschlagen der Seeschiffe anstatt des Kupfers empfahl. Diese Legirung, welche, nach Jordan's Analyse, aus 94,4 Proc. Blei, 4,3 Proc. Antimon und 1,3 Quecksilber besteht, besitzt ein specif. Gewicht = 11,1 und eine bedeutende Geschmeidigkeit, ist aber härter als Blei. Sie soll das Wasser nicht zersetzen, auch von Salzsäure nicht angegriffen werden, und dabei nur halb so theuer seyn als Kupfer. Ob sie sich in der Praxis bewährt hat, ist nicht weiter bekannt geworden. *H. K.*

[1]) In der unter 1 angeführten Abhandlung ist angegeben, dass Bussy im Mittel 1,507 Kohlensäure und 0,608 Wasser (aus 100) erhalten habe; diese Zahlen müssen aber verdoppelt werden, um, wie Bussy nach den alten Atomzahlen angiebt, 83,3 C und 13,5 H zu geben. — [2]) Durch wiederholte Krystallisation mit Aether war der Kohlenstoffgehalt von 82,5 auf 82,2 gefallen.

Mariotte'sches Gesetz. Man bezeichnet mit diesem Namen den Erfahrungssatz, dass die Volumina, welche das nämliche Gewicht eines Gases bei gleicher Temperatur, aber unter verschiedenen Druckkräften, einnimmt, sich umgekehrt verhalten, wie die Druckkräfte. — Als Boyle damit beschäftigt war, nachzuweisen, dass die Spannkraft der Luft in der That im Stande sey, eine Quecksilbersäule von der Höhe des Barometerstandes zu tragen, bemerkte einer seiner Schüler, Townley, dass die Räume der eingepressten Luft sich umgekehrt wie die Höhenunterschiede der beiden Quecksilberniveaus in der angewendeten heberförmigen Glasröhre verhielten. Nach vielfältiger genauerer Prüfung machte Boyle diesen Satz im Jahre 1660 bekannt. — Sechszehn Jahre später hat Mariotte, nachdem er eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt hatte, den nämlichen Satz bekannt gemacht, der dann auch seitdem, aufser in England, allgemein nach ihm benannt worden ist.

Ist bei einem Druck P, das Volum eines gewissen Gasgewichtes gleich V, seine Dichte $= D$, bei einem andern Druck P', das Volum V', die Dichte D', so ist nach dem Mariotte'schen Satze:

$$V.P = V'.P' \text{ oder } D.P' = D'.P,$$

woraus V' oder D' gefunden werden können, wenn V, P und P' oder D, P und P' bekannt sind.

Dämpfe folgen nur dann dem Mariotte'schen Gesetz, wenn sich mit ihnen in dem nämlichen Raume Nichts von der Flüssigkeit befindet, woraus sie entstanden sind (vergl. Art. Dampf). Doch findet man bei Dämpfen und Gasen schon in der Nähe des Punktes, bei welchem sie die tropfbarflüssige Aggregatform anzunehmen beginnen, eine raschere Zunahme der Dichte, als dem angewendeten Drucke entspricht (vergl. Art. Gase). — Da die Kräfte, welche den Uebergang der Gase in die tropfbarflüssige Form bedingen, nicht plötzlich auftreten, da vielmehr die Gase sich stetig dem Zustande nähern, bei welchem die Verdichtung eintritt, so hätte man schon hieraus schliefsen dürfen, dass das Mariotte'sche Gesetz in mathematischer Schärfe unter keinen Umständen gültig ist. — Regnault hat die Abweichungen neuerdings auch bei denjenigen Gasen experimentell nachgewiesen, welche bis jetzt noch durch keine Erniedrigung der Temperatur und durch keine Erhöhung des Druckes in die tropfbarflüssige Form übergeführt werden konnten. Während Arago und Dulong im Jahre 1830 eine Bestätigung des Mariotte'schen Satzes für die atmosphärische Luft bis zum Drucke von 27 Atmosphären gefunden zu haben glaubten, haben die unter günstigeren Umständen angestellten Untersuchungen Regnault's schon bei 20facher Verdichtung eine merkliche Abweichung ergeben. — Regnault hat übrigens an die Stelle des Mariotte'schen Ausdrucks $\frac{VP}{V'P'} \quad 1 = 0$ noch keinen andern allgemein gültigen Ausdruck zu setzen vermocht, sondern vorerst nur Interpolationsformeln berechnet von der Form:

$$\frac{r}{m} = 1 + A\,(m-1) + B\,(m-1)^2,$$

worin m das Verdichtungsverhältniss, r das Verhältniss der Druckkräfte bedeuten, A und B aber constante Coefficienten sind, deren logarithmenförmige Gasarten hier folgen:

	Atmosph. Luft.		Stikstoffgas.		Kohlensäure.		Wasserstoffgas.	
	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.	Zeichen.	Logarithmen.
A	—	$\bar{3}$,0435120	—	$\bar{4}$,8389375	—	$\bar{3}$,9310399	+	$\bar{4}$,7381736
B	+	$\bar{5}$,2873751	+	$\bar{6}$,8476020	—	$\bar{6}$,8624721	+	$\bar{6}$,9250787

Nach diesen Formeln entsprechen dem Verdichtungsverhältniss *m* die beistehenden Druckräfte:

m	Atmosph Luft.	Stickstoffgas.	Kohlensäure.	Wasserstoffgas.
1	1,000000	1,000000	1,00000	1,000000
2	1,997828	1,998634	1,98292	2,001110
3	2,993601	2,995944	2,94873	3,003384
4	3,987432	3,991972	3,89736	4,006856
5	4,979440	4,968760	4,82880	5,011615
6	5,969748	5,980350	5,74296	6,017676
7	6,958455	6,972791	6,63985	7,025102
8	7,945696	7,964112	7,51936	8,033944
9	8,931573	8,954361	8,38152	9,044244
10	9,916220	9,943590	9,22620	10,056070
11	10,899724	10,931833	10,05345	11,069454
12	11,882232	11,919120	10,86324	12,084456
13	12,863838	12,905516	11,65541	13,101144
14	13,844670	13,891052	12,43018	14,119504
15	14,824845	14,875770	13,18695	15,139650
16	15,804480	15,859712	13,92608	16,161632
17	16,783675	16,942920	14,64771	17,185470
18	17,762562	17,825436	15,35148	18,211230
19	18,741258	18,807321	16,03733	19,238963
20	19,719880	19,788580	16,70540	20,268720

Eine vorerst unerklärbare Anomalie bietet der Wasserstoff dar, indem bei ihm die Spannkraft in stärkerem Verhältniss zunimmt, als die Dichte. Z.

Markasit. Veralteter Name für Schwefelkies (Eisenkies). Neuerlich hat Breithaupt diesen Namen wieder aufgenommen, indem er mit der Benennung »Markasite« eine zahlreiche Gruppe von Kiesen belegt, welche bei metallisch gelber, weifser oder lichtgrauer Farbe, tesseral mit hexaëdrischer Primärform krystallisiren und eine Härte zwischen Apatit und Topas besitzen. Es gehören dazu Schwefelkies, Speiskobalt, Nickelglanz u. s. w. *Th. S.*

Markfaserstoff syn. mit Medullin, s. Pflanzenfaser.

Marmalith s. **Serpentin.**

Marmatit. So hat Boussingault eine schwarze Blende von Marmato bei Popayan genannt, welche nach seiner Analyse besteht aus: 77,5 Einfach-Schwefelzink und 22,5 Einfach-Schwefeleisen, sehr nahe entsprechend einer Zusammensetzung von: $3ZnS + FeS$, welche erfordert 77,1 Schwefelzink und 22,9 Schwefeleisen, oder 33,76 Schwefel, 51,47 Zink und 14,77 Eisen. In der Umgegend von Christiania findet sich eine braunschwarze Blende von strahlig krystallinischem Gefüge, welche zusammengesetzt ist aus: 33,73 Schwefel, 53,17 Zink, 11,79 Eisen und 0,74 Mangan, von dem Marmatit also nicht bedeutend abweicht [1]. *Th. S.*

Marmor (von μαρμάιρειν, glänzen, schimmern) heifsen alle Kalksteine mit deutlich hervortretendem krystallinisch körnigem Gefüge. Eine scharfe Gränze zwischen Marmor und gemeinem Kalkstein lässt sich nicht ziehen, weil auch letzterer gewöhnlich mehr oder weniger krystallinisch ist, nur weit feinkörniger und daher weniger deutlich. Der Marmor findet sich von sehr verschiedener Farbe, zuweilen mit geaderten, gefleckten, wolkigen und breccienartigen Zeichnungen. Seine Anwendung zu Werken der Bildhauerkunst und Architektur ist bekannt. Zu ersteren eignet sich besonders der rein weifse Marmor, wie er sich zu Carara im Modenesischen, auf der Insel Paros, am Pentelikon und Hymettus bei Athen, zu Schlanders in Tyrol und an einigen anderen Orten findet. Man sehe ferner den Artikel Kalkstein. *Th. S.*

Marsh'scher Apparat s. **Arsenik, Entdeckung desselben**, im Supplement.

Martit — von Mars (Eisen) — nennt Breithaupt [2]) ein in der Form eines regulären Octaëders krystallisirtes Eisenoxyd, welches an mehreren Orten Brasiliens, zu Pfitsch in Tyrol und zu Berggiefshübel in Sachsen vorkommt. Die Krystalle desselben finden sich in Talkschiefer, Chloritschiefer und Thonschiefer eingewachsen. v. Kobell [3]), welcher zuerst darthat, dass der Martit wirklich aus reinem Eisenoxyd besteht, neigt sich der Ansicht zu, dass das Eisenoxyd in diesem Minerale in einer zweiten Krystallform auftritt, also dimorph erscheint. Die gewöhnliche Krystallform des Eisenoxyds (Eisenglanzes) ist bekanntlich rhomboëdrisch. Haidinger, Blum und einige andere Mineralogen betrachten den Martit dagegen als eine Pseudomorphose nach Magneteisen, durch höhere Oxydation des letzteren entstanden. *Th. S.*

Marumcamphor ist ein Stearopten, welches von Bley durch Destillation des Katzengamanders (*Teucrium Marum*) mit Wasser dargestellt wurde. Es bildet farblose Blättchen von aromatischem Geruch, welche schwerer sind als Wasser und sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser auflösen. *Wp.*

Mascagnin, so genannt nach seinem Entdecker Mascagni, ist natürlich vorkommendes schwefelsaures Ammoniak. Eine genauere Analyse desselben ist bisher nicht angestellt worden; da es aber in seiner

[1]) Th. Scheerer, Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXV, S. 300. — [2]) Charakteristik, S. 233. — [3]) Schweigg. Journ., Bd. LXII, S. 196.

Krystallform mit dem künstlich dargestellten schwefelsauren Ammoniak, $NH_3 . SO_3 + HO$, übereinstimmt, so dürfte wohl kein erheblicher Zweifel hinsichtlich seiner quantitativen Zusammensetzung stattfinden. Der Mascagnin kommt als vulkanisches Erzeugniss am Vesuv und Aetna vor. *Th. S.*

Masopin, von μασᾶσθαι, kauen, und ὀπός, Baumsaft, ist der Name eines harzartigen Körpers, welchen Genth aus einem mexikanischen Kaumittel dargestellt hat. Zusammensetzung: $C_{12}H_9O$.

Dieses letztere soll von einem Baume abstammen, der in Mexico häufig ist und Dschilte genannt wird. Es bildet derbe Massen, worin sich viele Blasenräume befinden, hat ein mattes Ansehen und wird beim Schneiden glänzend. Zwischen den Fingern erweicht es, hat beim Kauen fast gar keinen Geschmack, dagegen riecht es deutlich nach faulem Käse.

Genth's Verfahren zur Darstellung des Masopins ist folgendes[1]: Der trokene Baumsaft wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Dieses färbt sich etwas und nimmt eine schwach saure Reaction an. Der Käsegeruch verliert sich bei dem Kochen ziemlich. Der Rückstand, welcher nun weich und fadenziehend ist, wird mit absolutem Alkohol digerirt. Beim Erkalten desselben scheidet sich das Masopin in krystallinischen Flocken aus, von denen man durch Zusatz von Wasser noch mehr erhält. Das in Alkohol Unlösliche ist Kautschuck.

So dargestellt ist das Masopin ein schneeweifser, pulveriger, leichter Körper, der zwischen den Fingern leicht klebrig wird, weder Geruch noch Geschmack hat, in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist.

Aus der Auflösung in Aether krystallisirt es in weifsen, seideglänzenden Nadeln oder häufig in büschelförmig gruppirten Säulchen. Die Krystalle schmelzen bei $+ 155^0$, verbreiten dabei einen angenehmen Geruch und erstarren nachher zu einer glasigen, spröden, weingelben Masse von muschligem Bruch, welche schon bei 69^0—70^0 wieder schmilzt.

Bei der trockenen Destillation giebt das Masopin eine braune, dickflüssige, ölartige Masse, welche sauer reagirt. Wird die Säure durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser entfernt und das Oel darnach über Kalkhydrat rectificirt, so besitzt es eine weingelbe Farbe; ist dünnflüssig und riecht angenehm nach Ingwer; es enthält 88,02 Proc. Kohlenstoff und 11,49 Wasserstoff.

Die an das Ammoniak gebundene Säure scheidet sich nach Zusatz von Salzsäure in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Krystallen aus. Sie lässt sich noch weiter dadurch reinigen, dass man sie an Kalk bindet und darauf mit Salzsäure wieder fällt. Sie giebt ein blendend weifses, in Wasser unlösliches Silbersalz, welches beim Verbrennen nach Zimmt riecht und 45,49 Proc. Silberoxyd enthält. In Salpetersäure löst sich der Masopin nach und nach ganz auf und hinterlässt beim Abdampfen eine zähe, geschmolzenem Zucker ähnliche Masse, welche in Wasser, in Ammoniak und Kali leicht löslich ist und, an letztere gebunden, mit den meisten Metallsalzen flockige, schmutzig gelbe Niederschläge giebt. Das Silbersalz, dessen Stickstoffgehalt aus Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte, entsprach der Formel: $AgO . C_{13}H_4(N+O)x$. *Wp.*

Massicot syn. mit **Bleioxyd**, nicht geschmolzenes, s. Bd. I, S. 823.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XLVI, S. 124.

Massoy Camphor und -Oel. Bonastre[1]) hat eine Rinde, welche Sassafras ähnlich riecht, etwa wie Cassiarinde aussieht, indischen Ursprungs aus Neu Guinea ist und Massoy- oder Mazoi-Rinde genannt wird, qualitativ untersucht. Sie soll von *Laurus Burmanni* (*Nees*) abstammen und enthält eine camphorähnliche Substanz, die aber schwerer als Wasser ist, von Alkohol, Aether und Essigsäure gelöst und durch Salpetersäure gelbgefärbt wird. Aufserdem finden sich darin zwei ätherische Oele, von denen das eine bei — 10° breiartig wird, schwerer als Wasser ist, scharf schmeckt und durch Salpetersäure hochroth gefärbt wird, das andere ist leichter flüchtig, von kräftigerem sassafrasähnlichem Geruch, von scharfem stechenden Geschmack, leichter als Wasser, in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich. Salpetersäure färbt es kirschroth. *V.*

Masticin: $C_{40}H_{31}O_2$. Nach Johnston besteht der Mastix aus zwei Harzen, von denen das eine in Alkohol leicht löslich ist und doppelt so viel Sauerstoff als das in Alkohol schwerlösliche, Masticin genannte Harz enthält. Es ist weifs, bei gewöhnlicher Temperatur weich und beträgt $1/5$ — $1/12$ vom Gewicht des Mastix. Bei längerem Trocknen und Schmelzen wird er durchsichtig, gelblich und zerreiblich und soll sich dann leichter in Alkohol auflösen. *V.*

Mastic-Cäment, s. Bd. II, S. 10, u. Bd. IV, S. 360.

Mastix. Dieses Harz wird auf den Inseln des Archipelagus, besonders auf Chios, durch Einschnitte in die Rinde des Stammes und der Aeste von *Pistacia Leutiscus* gewonnen. Es bildet kleine durchsichtige, runde Körner von schwachem angenehmen Geruch, der deutlich hervortritt, wenn man es auf glühende Kohlen wirft. Es erweicht beim Kauen zwischen den Zähnen und dient den orientalischen Frauen dazu, das Zahnfleisch zu stärken. Sein spec. Gew. ist = 1,074. Nach Schrötter lässt sich seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ ausdrücken.

Wässeriger Weingeist löst den gröfseren Theil des Harzes leicht auf, welcher, nach Johnston, die Zusammensetzung $C_{40}H_{31}O_4$ hat, und Masticin bleibt zurück.

Das leicht lösliche Harz wird durch Einleiten von Chlor als zähe Masse aus seiner Lösung gefällt. Im trockenen Zustande längere Zeit auf 145° erhitzt, soll es in zwei Harze zerfallen, von denen das eine 3, das andere 5 Aeq. Sauerstoff enthält. *V.*

Materia perlata (von *perferre*, vollenden) ist der ältere alchemistische Name des Antimonsäurehydrats (vergl. d. Art.). Zu ihrer Darstellung wurde Schwefelantimon mit überschüssigem Salpeter verpufft, die verpuffte Masse mit Wasser ausgelaugt und zu der wässerigen Auflösung Salpetersäure hinzugesetzt, wodurch sich die *Materia perlata* als weifser Niederschlag abschied. *Wp.*

Maticin[2]), ein aus den Blättern der Matico-Pflanze abgeschiedener Bitterstoff von unbekannter Zusammensetzung. Die Blätter dieser

[1]) Journ. de Pharm., 1829, Bd. XV, S. 200—209, und Fromsd. n. J. Bd. XX, 1. S. 295—304. — [2]) Hodges, Phil. Magaz. Vol. XXV, pag. 202.

in Peru wachsenden Pflanze, daselbst durch ihre Heilkraft und besonders durch ihr blutstillendes Vermögen bekannt, haben einen stark aromatischen, schwach adstringirenden Geschmack. Beim Kochen mit Wasser entweicht eine nicht unbeträchtliche Menge eines schweren ätherischen Oeles von grünlicher Farbe und stark camphorartigem Geruch, und in dem Decoct befindet sich die Maticin genannte bittere Substanz, gemengt mit verschiedenen anderen Stoffen, von denen sie zum Theil durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd getrennt wird. Das Maticin bleibt dabei in Lösung, und ist daraus durch Abdampfen zur Syrupsconsistenz, Auflösung in Alkohol, und abermaliges Abdampfen als gelbbraune extractartige Materie von unangenehmem Geruch und äufserst bitterem Geschmack erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird nicht durch Platinchlorid, aber durch Kali und Ammoniak mit gelber Farbe gefällt. *H. K.*

Mauersalpeter s. Aphronitrum.

Maulbeerholzsäure ist der Name einer von Klapproth für eigenthümlich gehaltenen Säure, welche derselbe, an Kalk gebunden, in einer zu Palermo an den Stämmen des Maulbeerbaums gesammelten Ausschwitzung fand. Landerer hat dieselbe Säure, gleichfalls in Verbindung mit Kalk, in den sogenannten *Lacrymae mori* gefunden, die ein Exsudat der Maulbeerstämme sind. Sie bestehen aus einer äufserlich dem Mastix ähnlichen, aber geschmacklosen, zwischen den Zähnen knirschenden Substanz, die sich in 100 Thln. Wasser auflöst. Die Lösung ist neutral und schmeckt salzig bitter; sie enthält Kalk. Mit salzsaurem Baryt entsteht darin ein Niederschlag. Zersetzt man diesen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab, so schiefsen aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit prismatische, zum Theil auch blättrige, seideglänzende Krystalle an, welche sauer schmecken und sich in 50 Thln. Wasser auflösen. Diese Krystalle schmelzen schon in gelinder Wärme, werden braun und verflüchtigen sich zuletzt mit Zurücklassung von etwas Kohle unter Verbreitung heftig zum Husten reizender Dämpfe. In einem Glaskolben erhitzt, sublimiren die Krystalle in seideglänzenden, durchsichtigen Nadeln, die aber jetzt einen andern Geschmack besitzen und schon in 10 — 12 Thln. Wasser löslich sind. Die wässerige Auflösung der nicht sublimirten Krystalle giebt mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei einen weifsen, mit Eisenchlorid einen grünlich gelben Niederschlag; Goldchlorid wird davon unter Gasentwickelung reducirt. Mit Kali und Natron giebt die Säure zerfliefsliche Salze von bitter salzigem Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt, von concentrirter Salpetersäure, wie es scheint, in Oxalsäure verwandelt. *Wp.*

Maulbeersteine s. Concretionen. Bd. II, S. 339.

Meccabalsam s. Balsam de Mecca.

Mechloinsäure
Mechlorsäure } s. Mekonin.

Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure ff. s. Mekonin, Mekoninharz, Mekoninsalpetersäure etc.

Meconium oder **Kindspech** nennt man eine im Darmcanale des Fötus befindliche Materie, welche bald nach der Geburt entleert wird und nichts Anderes ist, als die Galle des Fötus, welche sich allmälig in die Gedärme ergossen und dort eine gewisse Veränderung erlitten hat.

Das Meconium stellt eine pechartige Substanz dar von dunkelbraun grüner Farbe. Es hat die Consistenz von Honig. Nur zuweilen besitzt es einen übeln Geruch, meistens riecht es schwach, nicht unangenehm; der Geschmack ist fade, schwach süfslich. Leinenzeug wird davon anhaltend gelb gefärbt. In Wasser quillt es zu einer voluminösen Masse auf, in welcher man mit dem Mikroskop eine Menge Epitheliumzellen und runde Körperchen entdeckt, welche letztere wahrscheinlich entfärbte Blutkörperchen sind. Aufserdem zeigen sich viele rhombische Tafeln von Cholesterin eingemengt. Nach Simon enthält das ausgetrocknete Meconium

Cholesterin	16,00
Extractivstoff und Gallenharz	10,400
Käsestoff	34,00
Pikromel	6,00
Gallengrün	4,00
Zellen, Schleim und vielleicht Eiweifs .	26,00

Das Cholesterin wird von Aether ausgezogen, der Extractivstoff und das Gallenharz von Alkohol. Wässeriger Alkohol nimmt den Käsestoff nebst Pikromel auf; der grüne Gallenfarbstoff wird von Alkohol aufgenommen, der mit Schwefelsäure angesäuert ist.

Nach John Davy enthält das Meconium

Wasser	72,7
Schleim und Epitheliumzellen	23,6
Cholesterin und Margarin .	7,0
Gallenfarbstoffe und Olein .	3,0

Beim Verbrennen liefert es eine Asche, welche hauptsächlich aus Eisenoxyd und Magnesia mit Spuren von phosphorsaurem Kalk und Chlornatrium besteht. Nach Payen enthält sie Kochsalz, kohlensaures Alkali und phosphorsauren Kalk. *Wp.*

Meconsäure s. **Mekonsäure.**

Medullin s. **Pflanzenfaser.**

Meerrettigöl. Syn.: Schwefelcyan-Allyl. Zusammensetzung = $C_8H_5NS_2$. Identisch mit dem ätherischen Senföl [1]).

Man erhält es durch Destillation der frischen Meerrettigwurzel mit Wasser in gläsernen Apparaten. Metallene Geräthe wirken zersetzend auf das Oel ein. Da es sehr flüchtig ist, so nimmt man als Vorlagen am besten gut abgekühlte Woulf'sche Flaschen. Das bei der ersten Destillation mit übergegangene Wasser wird bei den folgenden wieder benutzt. Von 100 Pfd. Meerrettig soll man, nach Hubatka, nur 5—7 Drachmen rohes Oel erhalten. Es wird mit 4 Thln. Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet. Darnach ist es wasserklar oder schwach gelblich, mit der Zeit wird es etwas dunkler. Der Geruch

[1]) Hubatka, Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. XLVII, S. 153—157. — Winckler, Jahrb. f. prakt. Pharm., Bd. XVII, S. 89—102.

ist eben so durchdringend und die Augen zum Thränen reizend, wie der des Senföls; auf der Haut zieht es schnell Blasen. In Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Specif. Gew. = 1,01. Bei längerer Aufbewahrung soll es sich gänzlich in nadelförmige, silberglänzende Krystalle verwandeln, welche noch den eigenthümlichen reizenden Geruch und Geschmack haben. Sie schmelzen in gelinder Wärme, riechen dabei erst nach Meerrettig, dann nach Pfeffermünze, zuletzt nach Camphor, und verflüchtigen sich endlich ohne Rückstand. In Alkohol sind sie schwer löslich.

Von Chlor wird das Meerrettigöl zersetzt. Es bildet sich dabei Salzsäure, Chlorschwefel und eine dunkle, bei + 100° schmelzende Masse, welche von Alkohol mit Hinterlassung eines zähen, nach geschmolzenem Schwefel riechenden Körpers aufgelöst wird. Concentrirte Salpetersäure reagirt heftig auf das Oel; dabei wird Stickstoffoxyd entwickelt und ein schwefelgelbes Harz abgeschieden; bei gemäſsigter Einwirkung wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sich mit dem Oele unter Bildung von schwefliger Säure. Durch Digestion mit Bleioxydhydrat kann man das Meerrettigöl entschwefeln. Die über dem gebildeten Schwefelblei stehende Flüssigkeit ist dem Sinapolin ähnlich (vergl. d. Art.). Ammoniak verbindet sich mit dem Oele zu einem krystallinischen Körper von der Zusammensetzung: $C_8H_8N_2S_2$. Er ist weiſs, geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt in der Wärme und löst sich in Alkohol, Aether und Wasser auf. Behandelt man diese Verbindung mit Quecksilberoxyd oder Bleioxydhydrat, so verwandeln sich diese in Schwefelmetalle und die Flüssigkeit enthält Sinnamin (vergl. d. Art.).

Ob das Meerrettigöl in der Wurzel fertig gebildet sey oder nicht, ist noch unentschieden. Die frische unverletzte Wurzel hat keinen Geruch. Lerzterer entwickelt sich erst beim Zerreiben, wobei wahrscheinlich diejenigen Stoffe mit einander in Berührung kommen, aus denen sich das ätherische Oel bildet.

Winckler digerirte Meerrettigwurzel mit Alkohol im Wasserbade. Der sich dabei verflüchtigende Alkohol war nicht scharf und enthielt kein ätherisches Oel, da er sich nicht mit Wasser trübte. Nachdem aller Weingeist übergegangen war, schied sich eine schmutzig grüne Fettmasse ab, die entfernt wurde. Die übrige wässerige Flüssigkeit gab dann beim Abdampfen einen braungelben Rückstand, wovon sich in Alkohol von 80 Proc. ein Theil mit Hinterlassung von Zucker auflöste. Diese Auflösung entwickelte nach nochmaligem Abdampfen mit Myrosin aus Senf scharfes Meerrettigöl. *Wp.*

Meersalz s **Kochsalz**. Bd. IV, S. 425.

Meerschaum (*Ecume de mer; sea-foam*), ein wasserhaltiges Talksilicat, welches diesen Namen in Bezug auf seine poröse Beschaffenheit, sein geringes specif. Gew. und seine weiſse Farbe erhielt. Verschiedene Analytiker haben folgende Resultate bei der Zerlegung des Meerschaums erhalten.

Die sehr geringe Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser Analysen hat wohl theils ihren Grund in der Anwendung unreinen Materials, theils in der unrichtigen Wasserbestimmung. Letztere bietet bei dem Meerschaume besondere Schwierigkeiten dar. Als äuſserst

poröse Substanz enthält derselbe eine bedeutende Menge hygroskopisches Wasser; sucht man aber dieses durch Erwärmung auszutreiben, so entweicht gewöhnlich zugleich auch ein Theil des chemisch gebundenen. Von allen angeführten Analysen dürfte die des Levantischen Meerschaums von Lychnell die einzige seyn, an welcher diese Ausstellungen nicht zu machen sind. Lychnell trocknete den Meerschaum nicht durch Wärme, sondern über Schwefelsäure im luftleeren Raume. Halten wir uns an das von ihm ermittelte analytische Resultat, so stellt sich ein Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : MgO : HO = 31,60 : 11,12 : 10,04$ heraus, was einem Verhältnisse von 3 : 1 : 1 nahe kommt. Hiernach würde der Meerschaum die einfache Formel $MgO . SiO_3 + HO$ erhalten. Die Zusammensetzung desselben lässt sich jedoch auch auf eine andere Weise betrachten, wie später im Artikel Talk gezeigt werden wird. — Der Meerschaum wird durch Salzsäure unter Abscheidung von Kieselerde zersetzt; geglüht widersteht er der Einwirkung derselben. — Das specif. Gew. des Meerschaums wird zu 1,27 — 1,60 angegeben, was sich aber wohl auf seinen porösen, mit Luft erfüllten Zustand bezieht. — Die technische Anwendung des Meerschaums zu verschiedenen Schnitzarbeiten, namentlich zu Pfeifenköpfen, ist bekannt. Döbereiner[1]) hat vorgeschlagen, den Meerschaum, als äufserst hygroskopische Substanz, bei eudiometrischen Versuchen zur Absorption des Wassers zu benutzen.

Zu Seite 144.	Kieselerde.	Talkerde.	Wasser.	Kohlensäure.	Thonerde.	Eisenoxyd.
1) M. aus d. Levante, n. Klapproth	50,50	17,25 0,50 CaO	25,00	5,00	—	—
2) M. v. ebendaher, n. Berthier	50,0	25,0	25,0	—	0,09	
3) M. v. ebendaher, n. Lychnell	60,87	27,80	11,29	—	—	
4) M. v. Cabanas, n. Berthier . .	53,8	23,8	20,0	—	1,2	—
5) M. v. Coulommiers, n. demselben	54,0	24,0	20,0	—	1,4	—
6) Gelblich rother M. v. Theben, n. v. Kobell	48,00	20,06	19,60	—	—	12,40
7) Brauner M. a. Marocco, n. Damour	55,00	28,00 1,01 CaO 0,25 KO	10,35	—	1,20	1,40

Th. S.

Meerwasser. Das Meerwasser hat bekanntlich einen unangenehmen bitter salzigen Geschmack, wodurch es zum Trinken untauglich wird und sich sogleich von dem sogenannten Süfswasser der Quellen und Flüsse und vom Regenwasser unterscheidet. Jener Geschmack rührt von den im Meerwasser enthaltenen Salzen her. Diese betragen etwa $3^3/_5$ bis 4 Proc. vom Gewicht des Wassers und bestehen wesentlich aus Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk, aus den doppelt kohlensauren Salzen von Talkerde, Kalkerde, Mangan- und Eisenoxydul, aus phosphorsaurem Kalk, Brommagnesium und Spuren von Jodmagnesium oder Jodnatrium. Wilson[2]) hat im Meerwasser von der Küste von Schottland und von einigen andern Punkten auch Fluorverbindungen nachgewiesen. Das Kochsalz ist stets vorherrschend und beträgt allein gewöhnlich mehr, als die übrigen Salze zusammengenommen. Uebrigens ist das Verhältniss dieser Salze unter einander nicht immer gleich, je nach der Localität findet sich bald von dem einen,

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XXVII, S. 157. — [2]) Chem. Gaz. 1849. pag. 403.

bald von dem andern etwas mehr oder es fehlt ganz, wie sich z. B., nach J. Davy, der Gehalt an kohlensaurem Kalk hauptsächlich nur in der Nähe der Küsten zeigt. Auch hat man gefunden, dass in Binnenmeeren, wie in der Ostsee und dem schwarzen Meere, der Salzgehalt geringer ist als im Weltmeer. Ferner findet sich das Meerwasser nach den Polen zu weniger salzig, als in warmen Gegenden. Demgemäſs variirt denn auch das specif. Gew. desselben zwischen 1,0285 und 1,0269. Nach Marcet enthält das Meerwasser in 1000 Theilen:

26,6	Chlornatrium,	1,232	Chlorcalcium,
4,66	schwefelsaures Natron,	5,154	Chlormagnesium.

Clemm[1]) hat das Nordseewasser aus der Nähe von Norderney und von der Küste von Nord- und Süd-Wales untersucht. Er fand in 1000 Theilen:

24,84	Chlornatrium,	1,35	Chlorkalium,
2,42	Chlormagnesium,	1,20	schwefelsauren Kalk
2,06	schwefelsaure Magnesia,		

und unbestimmbare Mengen von kohlensaurem Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul, phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Brom, Jod, freier Kohlensäure und organischer Substanz.

Das Wasser des todten Meeres, das ja eigentlich nur ein groſser See ist, enthält, nach der Untersuchung von Marchand[2]), in 100 Thln.:

2,894	Chlorcalcium,
10,543	Chlormagnesium,
1,398	Chlorkalium,
6,578	Chlornatrium,
0,018	Chloraluminium,
0,250	Brommagnesium,
0,088	schwefelsaurer Kalk,
0,003	Kieselsäure,
21,772.	

Das specif. Gew. dieses Wassers war bei + 13° = 1,1859. Die Tiefe, aus welcher das Meerwasser geschöpft wird, hat auch Einfluss auf seinen Salzgehalt. Hierüber existiren Nachweisungen von Jackson[3]). Nr. I. zeigt die Bestandtheile einer Probe Meerwasser, deren specif. Gew. bei 60° F. = 1,026 war, geschöpft aus einer Tiefe von 100 Faden unter 63° 18′ südl. Breite und 55° westl. Länge; Nr. II. die einer andern Probe, deren specif. Gew. bei 60° F. = 1,0275, aus einer Tiefe von 450 Faden unter 17° 54′ südl. Breite und 112° 53′ westl. Länge geschöpft. Ein Volum Wasser, das den Raum von 1000 Gran destillirten Wassers einnahm, enthielt:

		Nr. I.	Nr. II.
	Feste Salze	36,00	37,90
Darin:	Chlor	20,73 . . .	20,40
	Schwefelsäure . . .	1,29 . . .	2,43
	Kohlensäure	1,29	0,68
	Phosphorsäure . . .	0,06 . . .	0,09
	Natron und Natrium .	10,12 . . .	10,76
	Talkerde	1,64 . . .	2,48
	Kalkerde	0,83	1,06
	Eisenoxyd	Spur.	Spur.

Levy[4]) hat die Gase untersucht, welche sich zu verschiedenen Zeiten

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII., pag. 111. [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 47., pag. 353. [3]) Sillim. americ. Journ. 2 R., Vol. V., pag. 47. [4]) Annales de Chim. et de Phys. [3] T. XVII p. 1.

im Meerwasser aufgelöst finden. Er fand, dass es am Tage reicher ist an Sauerstoff und an Stickstoff, als bei Nacht, dagegen umgekehrt ärmer an Kohlensäure. Die Schwankungen im Sauerstoffgehalt waren zwischen 32,5—34 Volumprocenten, im Stickstoffgehalt zwischen 48,1 —53,7 und im Kohlensäuregehalt zwischen 12,0—19,4. Aufserdem enthält das Meerwasser stets etwas Schwefelwasserstoff, etwa 0,25—0,75 Cubikzoll in einem Liter.

Um das Meerwasser trinkbar zu machen, kennt man bislang kein anderes Mittel als die Destillation. Man hat versucht, es durch hohe Lagen von Sand zu filtriren, aber wenn auch wirklich das zuerst Durchlaufende seinen Salzgehalt verloren hat, so bleibt das Folgende doch eben so salzig als das ursprünglich angewandte Meerwasser. *Wp.*

Meerzwiebelbitter, Scillitin[1]). Diesen Namen haben mehrere nach verschiedenen Methoden aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) dargestellte Stoffe erhalten. Vogel's Darstellungsmethode ist folgende: Der aus frischen Meerzwiebeln ausgepresste Saft wird zum Extract abgedampft und dieser mit Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird wieder abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Einen Gehalt der Auflösung an Gerbsäure entfernt man durch Bleizucker, schlägt das überflüssige Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrirt und dampft ab. Das Scillitin bleibt als eine farblose, spröde Masse zurück, welche einen harzähnlichen Bruch und sehr bittern, hinterher süfslichen Geschmack hat. In der Hitze bläht es sich auf und zersetzt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, in Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf und unter Mitwirkung von Wärme lässt es sich auch in absolutem Alkohol auflösen.

Das so dargestellte Meerzwiebelbitter enthält, nach Tilloy, noch ziemlich viel unkrystallisirbaren Zucker, welchen man durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung desselben niederschlagen kann. Tilloy bereitet das Meerzwiebelbitter aus der trockenen Wurzel. Sie wird mit Alkohol macerirt, dieser abgegossen und grofsentheils destillirt, worauf man den Rückstand zur Syrupsconsistenz abdampft und mit Spiritus von 0,842 vermischt. Dieser hinterlässt eine extractartige Materie, welche durch Kneten mit Spiritus von allem darin Löslichen befreit wird. Die Auflösung läfst man zum Extract eindampfen und behandelt dasselbe mit Aether, welcher ein dunkelgelbes, festes, scharf und bitter schmeckendes Fett auszieht. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Scillitin ab. Es bildet eine flockige hellgelbe Masse; in heifsem Wasser erweicht es und geht zusammen, nach dem Erkalten ist es spröde und braun. Es schmeckt sehr scharf und bitter. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen und verbreitet einen anfangs aromatischen, dann urinösen Geruch. In Alkohol löst es sich, nicht aber in Aether. Verdünnte Säuren äufsern keine Einwirkung darauf. Es wirkt giftig.

Ein Decoct der Meerzwiebel verliert durch Behandlung mit Thierkohle seinen bittern Geschmack. Hierauf gründet Lebourdais eine andere Darstellung des Scillitins. Man fällt nämlich die schleimige Abkochung der Wurzel zuerst mit essigsaurem Blei und behandelt darauf

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2], T. LXXXIII, p. 147. — Journ. de Pharm. 1826. XII. 635. — Annal. de Chim. et de Phys., [3], T. XXIV, p. 58. — Buchner's Repert. Bd. IV, p. 159.

die filtrirte Flüssigkeit mit Thierkohle. Diese wird gewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht, der dadurch einen sehr bittern Geschmack annimmt und, nachdem der gröfste Theil desselben destillirt ist, das Scillitin als einen weifsen Körper absetzt. Dieses, obschon in Wasser anscheinend unlöslich, ertheilt demselben doch einen starken bittern Geschmack. Es ist hygroskopisch, schmeckt kaustisch und reagirt neutral. In höherer Temperatur zersetzt es sich leicht. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst. Bley hat nach dieser Methode das Scillitin krystallisirt erhalten. Er bemerkt dabei, dass der alkoholische Auszug der Kohle bei einer Temperatur verdampft werden müsse, die 25⁰ nicht übersteigt. Auch soll, nach Bley, die Lösung des krystallisirten Scillitins in Alkohol neutral, die des amorphen hingegen sauer reagiren. Landerer hat ein krystallinisches Meerzwiebelbitter auf folgende Art dargestellt. Die von den äufsern rothen Schuppen befreite frische Zwiebel wurde zerstampft, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und filtrirt. Das sauer reagirende, bitter schmeckende Filtrat, bis zur Hälfte eingedampft, liefs man mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat einige Tage stehen, filtrirte den Kalk ab und zog ihn, nachdem er getrocknet worden, mit Alkohol von 0,838 specif. Gew. aus. Nach theilweiser Verdunstung des Alkohols schieden sich prismatische Krystalle ab. Diese schmeckten bitter, knirschten zwischen den Zähnen und lösten sich in 120 Thln. Alkohol; in Wasser, fetten und ätherischen Oelen waren sie dagegen unlöslich. Säuren wurden davon neutralisirt und gaben damit krystallisirende Salze. Aus 18 Pfd. Wurzeln erhielt Landerer nur 2¼ Gran dieser Substanz, aus ältern Zwiebeln konnte er sie nicht darstellen.

Endlich hat Wittstein mit der Meerzwiebel Versuche angestellt. Die frische, von den äufsern trockenen Häuten befreite Wurzel wurde zerschnitten, wobei ein sauer reagirender, klebriger Saft abfloss, der auf den Händen ein heftiges Brennen erregte, und im zerkleinerten Zustande einige Tage mit Wasser warm extrahirt. Der trübe, röthliche Auszug schmeckte rein bitter. Er wurde zur dünnen Syrupsconsistenz eingedampft, wobei sich häutige schwärzliche Massen absonderten, und hierauf mit Alkohol von 90 Proc. versetzt. Dadurch entstand ein Niederschlag von Gummi. Die davon getrennte Flüssigkeit versuchte man nach Entfernung des Alkohols durch Destillation mittelst Hefe in Gährung zu versetzen, was aber nicht gelang. Sie wurde darnach zum Extract eingedampft, mit Quarzsand gemischt vollkommen eingetrocknet und der Rückstand, um einen Gehalt an Gummi abzuscheiden, wieder mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug gab beim Eindampfen ein sehr bitteres Residuum, welches sich in Alkohol und Wasser zu einer sauer reagirenden, goldgelben Flüssigkeit auflöste, dagegen von Aether kaum angegriffen wurde. Die wässerige Auflösung gab erst mit Bleizucker, dann auch noch mit basisch essigsaurem Blei Niederschläge und wurde weingelb. Sie reagirte sauer. Nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleis mit Schwefelwasserstoff erhielt man beim Verdunsten unter Zusatz von Ammoniak einen gelben, sauer reagirenden Extract, welcher sehr bitter, hinterher aber auch äufserst brennend schmeckte. Dieser brennende Geschmack und die saure Reaction verloren sich, als man die Auflösung des Extracts in Wasser mit Bleioxyd digerirte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit schmeckte nun blofs bitter und hinterliefs beim Verdunsten einen extractartigen Körper, den Wittstein für den Bitterstoff der Meerzwiebel hält. *Wp.*

Mehl, von mahlen, nennt man im engern Sinne das in den Mühlen durch Zerreiben bereitete und von den Hüllen, der sogenannten Kleie, befreite Pulver der Getreidearten.

Alle Sorten Mehl, von Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis und Mais zeigen hinsichtlich ihrer Bestandtheile eine wesentliche Uebereinstimmung. Man findet nämlich darin:

1) Stärkemehl;
2) eine stickstoffhaltige Substanz, den sogenannten Kleber, welcher wieder aus andern Körpern, aus Pflanzenfibrin, Pflanzencasein, Mucin und Fett besteht;
3) eine eiweifsartige Substanz;
4) Zucker, Dextrin oder Gummi;
5) Salze mit alkalischen oder erdiger Basis;
6) Wasser;
7) Hülsen oder Kleie.

Die Menge der Kleie hängt von der mehr oder minder sorgsamen Bereitung des Mehls ab. In den Getreidekörnern liegt zunächst unter der äufseren Hülle eine Schicht von der stickstoffhaltigen Substanz, welche hauptsächlich das Mehl nahrhaft macht. Man erhält daher zwar ein weifseres Mehl, wenn man die Hüllen möglichst entfernt, dadurch wird aber auch leicht die Nahrhaftigkeit des Products beeinträchtigt, indem von jener stickstoffhaltigen Substanz zugleich ein Theil mit abgesondert wird.

Der Gehalt an Wasser im Mehl wird theils durch die ursprüngliche Beschaffenheit des Getreides, theils durch die Art der Aufbewahrung bedingt. In feuchten Localen kann das Mehl so viel Wasser aufnehmen, dass es zusammenballt und unter fortschreitender Schimmelbildung gänzlich verdirbt. Was die andern Bestandtheile betrifft, so variirt das gegenseitige Verhältniss derselben einestheils nach den verschiedenen Sorten jeder einzelnen Getreideart, anderntheils nach der Cultur und den verschiedenen climatischen Einflüssen, welchen das Getreide im Verlauf seines Wachsthums ausgesetzt gewesen.

Vauquelin hat ein Verfahren angegeben, Mehl, namentlich von Weizen, zu analysiren. Zunächst wird dasselbe gesiebt, zur Absonderung der noch darin befindlichen Kleie. Der Wassergehalt wird durch gelindes Austrocknen bestimmt. Den Gehalt an Kleber erfährt man, indem das Mehl mit ein wenig Wasser zum steifen Teige angemengt und dieser dann, in ein Tuch gebunden, unter einem feinen Wasserstrahle so lange geknetet wird, bis alle Stärke ausgewaschen ist. Darauf trocknet und wiegt man den klebrigen, fadenziehenden Rückstand im Tuche.

Wird der Kleber zuerst mit concentrirtem, dann mit verdünntem Weingeist ausgekocht, so bleibt ein Rückstand von Pflanzenfibrin. Die heifse alkoholische Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Flocken von Pflanzencasein aus und wenn sie nun filtrirt bis zur Syrupsdicke abgedampft und mit Wasser gemischt wird, so schlägt sich Mucin nieder, welches ein butterartiges Fett enthält. Dieses lässt sich mit Aether ausziehen.

Aus dem Wasser, welches zum Waschen des Weizenteigs gedient hat, setzt sich in der Ruhe das Stärkemehl ab. Die davon abgesonderte Flüssigkeit scheidet beim Erhitzen einen Schaum an der Oberfläche ab, gebildet aus einer eiweifsartigen Substanz.

Das hiervon getrennte Liquidum enthält Zucker und Gummi oder Dextrin, welche durch Abdampfen desselben gewonnen werden.

Auf die Salze hat Vauquelin keine Rücksicht genommen. Sie finden sich natürlich in der Asche des Mehls.

Jenes Verfahren lässt sich auch auf das Mehl der übrigen Getreidearten anwenden, doch muss man berücksichtigen, dass bei diesen der Kleber nicht so gut eine zusammenhängende Masse bildet, die sich absondern lässt. Es ist daher besser, die Stärke zuerst durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker zu verwandeln. Dieser Process ist vollständig beendigt, wenn die Flüssigkeit sich mit Jod nicht mehr blau färbt. Alsdann wird der Kleber abfiltrirt.

Es folgen hier einige Analysen von Mehl verschiedener Getreidearten, wie auch der ganzen Körner.

I. Weizen. a) ganze Körner von *Triticum vulgare.* Stärke 66—75 Proc., Kleber 15—20 Proc., Eiweifs etwa 2 Proc., Gummi und Zucker einige Proc., das Uebrige Hüllen.

Hermbstädt fand bei animalischem Dünger den Procentgehalt des Klebers bis zu 36 Proc. gesteigert, bei vegetabilischem auf 9 Proc., reducirt. Umgekehrt war dort der Stärkegehalt auf 39 Proc. vermindert, hier auf 67 erhöht.

a) Die Asche der Weizenkörner ist zusammengesetzt aus:

	Rother Weizen. (nach Fresenius und Will)	Weifser W. (nach Fresenius und Will)	Holländischer W. (nach Bichon)
Kali	20,80	30,17	6,43
Natron	15,01	0	27,79
Kalkerde	1,83	2,76	3,91
Talkerde	9,12	12,08	12,91
Eisenoxyd	1,29	0,28	0,50
Phosphorsäure	46,91	43,89	46,14
Kieselsäure	0,15	0	0,42
Sand etc.	4,89	0	Schwefelsäure 0,27

b) Weizenmehl (Vauquelin):

	Rohes Weizenmehl.	Mehl von hartem Odessaer W.	Mehl v. weichem Odessaer W.
Stärkemehl	71,49	56,50	62,00
Kleber	10,96	14,55	12,00
Zucker	4,72	8,48	7,36
Dextrin	3,32	4,90	5,84
Wasser	10,00	12,00	10,00
Hüllen	0,00	2,30	1,20

Nach Boussingault enthält das Weizenmehl im lufttrocknen Zustande 0,0227, im getrockneten 0,0260 Stickstoff.

II. Roggen. a) ganze Körner (Fürstenberg): Stärke 65,32, Kleber 3,96, Dextrin 3,78, Eiweifs 3,34, Fett 1,92, Wasser 14,98, Hüllen 6,07.

Die Asche der Roggenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 31,89, Natron 4,33, Kalkerde 2,84, Talkerde 9,86, Eisenoxyd 0,80, Phosphorsäure 46,03, Schwefelsäure 1,42, Kieselsäure 2,66, Chlornatrium Spur, Kohle, Sand etc.

Der Stickstoffgehalt des Roggens im gewöhnlichen Zustande beträgt, nach Boussingault, 0,0204, im getrockneten 0,0229.

b) Mehl (Einhoff): Stärke 61,07, Kleber 9,48, Eiweifs 3,28, Zucker 3,28, Gummi 11,09, Faser 6,38, unbestimmte Säure und Verlust 5,62. — Nach Vauquelin: Stärke 61,6, Kleber 9,5, Eiweifs 3,3, Zucker 3,3, Dextrin 11,0, Fett 3,0, Faser 6,4, Verlust und phosphorsaure Erden 2,3.

Heldt bekam durch Behandlung des Roggenmehls mit kochendem Alkohol eine Flüssigkeit, die beim Verdampfen eine klebrige Masse von gelbbrauner Farbe und dem eigenthümlichen Geruch des Roggenbrotes hinterliefs, aus welcher mit Aether Fett, mit Wasser Zucker ausgezogen werden konnte. Der jetzt bleibende Rückstand, welcher auch einen Bestandtheil des auf oben angegebene Weise dargestellten Klebers ausmachen musste, war, nach Heldt[1]), zusammengesetzt aus: C 56,27, H 7,96, N 15,83, O + S 19,94.

III. Gerstenmehl (Einhoff): Stärke 72,0, Kleber 3,66, Eiweifs 1,23, Zucker 5,60, Schleim 5,00, Faser 6,8, phosphorsaurer Kalk 2,5, Wasser 10,0. Nach Proust: Stärke 32, Hordein 55 (vergl. d. Art.), Kleber 3, Zucker 5, Gummi 4, Harz 1.

Das Gerstenmehl enthält im gewöhnlichen Zustande, nach Boussingault, 0,0190, im getrockneten 0,0220 Stickstoff.

Die Asche der Gerstenkörner besteht, nach Bichon, aus: Kali 3,91, Natron 16,79, Kalkerde 3,36, Talkerde 10,05, Eisenoxyd 1,93, Phosphorsäure 40,63, Schwefelsäure 0,26, Kieselsäure 21,99.

IV. Hafer. Ganze Körner (Hermbstädt): Stärke 60, Kleber 2, Eiweifs 0,2, Zucker 6, gummiartiger Schleim 7, Faser 13, phosphorsaure Salze 0,02, Wasser 11.

Nach Pleischl enthält der Hafer auch Schwefel. Die Asche des Hafers besteht, nach Boussingault, aus: Kali 12,9, Kalkerde 3,7, Talkerde 7,7, Eisenoxyd 1,3, Phosphorsäure 14,9, Schwefelsäure 1,0, Chlor 0,5, Kieselsäure 53,3, Kohle und Sand 4,7.

Der Stickstoffgehalt des Hafers beträgt, nach Boussingault, im gewöhnlichen Zustande 0,019, im getrockneten 0,0222.

V. Mais. a) ganze Körner (Gorham): Stärke 77,0, Kleber (sog. Zeïn) 3, Eiweifs 2,5, Zucker 1,45, Gummi 1,75, Extractivstoff 0,8, Faser 3,0, Phosphorsäure, Schwefelsäure und kohlensaurer Kalk 1,5, Wasser 9.

In der Asche der Körner fand Letellier: Kali und Natron 30,8, Kalkerde 1,3, Talkerde 17,0, Phosphorsäure 50,1, Kieselsäure 0,8.

Der Stickstoffgehalt beträgt in gewöhnlichen Körnern, nach Boussingault, 0,0164, in getrockneten 0,02.

b) Mehl (Payen): Stärke 28,4, Kleber (Zeïn) 4,8, Gummi, Dextrin 0,20, Fett 32,36, Farbstoff 0,20, Faser 20,0, Salze 4,32.

VI. Reis (Braconnot):

	Carolina Reis.	Piemontesischer Reis.
Stärke	85,0	84,0
Kleber	3,6	3,6
Zucker	0,3	Spur
Gummi, Dextrin .	0,7	Spur
Fett	0,1	0,2
Faser	4,8	4,8
Kalisalze, phosphors. Kalk und Verlust	5,5	7,4

1) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLV, S. 198.

Die Hüllen des Reis bestehen, nach Scharling, fast ganz aus Kieselsäure.

Das Getreidemehl erfährt mannigfache Verfälschungen und zwar mit Kartoffelstärke, mit dem Mehl von Bohnen, Erbsen, Wicken und Buchweizen, ja selbst mit Leinsamenmehl. Einen Gehalt an Kartoffelstärke entdeckt man durch das Mikroskop, wenn eine Probe des Mehls auf dem Objectträger mit sehr verdünnter Kalilauge befeuchtet wird. Die Körner der Kartoffelstärke schwellen darin zu durchsichtigen Platten an, während die des Getreides sich fast gar nicht ändern. Noch sichtbarer wird der Unterschied, wenn man die Masse mit etwas Jodwasser befeuchtet, indem sich dann die gequollene Kartoffelstärke vorzugsweise blau färbt.

Eine Beimischung von Buchweizenmehl erkennt man an der eckigen Form der Buchweizenstärke. Reis- und Maisstärke hat zwar auch dieselbe Form, sie ist indess zugleich halbdurchsichtig und dadurch von der des Buchweizens zu unterscheiden.

Bei Aufsuchung des Mehls von Leguminosen hat man sein Augenmerk auf die Reste vom Zellgewebe dieser Früchte zu richten. Sie geben sich durch ihre Form zu erkennen, wenn man das verfälschte Mehl mit einer Kalilauge von 10 — 12 Proc. auf den Objectträger bringt. Ueberdiess entstehen in einem mit Bohnen oder Wicken verfälschten Getreidemehl rothe Pünktchen, wenn man dasselbe nach einander der Einwirkung von Salpetersäuredampf und Ammoniakgas aussetzt. Nach Lassaigne enthalten die Samenhüllen der kleinen weifsen Bohnen etwas Gerbstoff. Das Mehl desselben verräth sich daher, wenn es dem Getreidemehl beigemengt ist, durch eine grünliche Färbung, sobald man es mit einer Eisenvitriollösung befeuchtet, welche durch Stehen an der Luft etwas oxydhaltig geworden.

Einen Zusatz von Leinsamen zum Roggenmehl kann man oft schon daran erkennen, dass ein solches Mehl dem Wasser eine verhältnissmäfsig grofse Menge durch essigsaures Blei fällbaren Schleim mittheilt.

Es kommen auch Verfälschungen des Mehls mit Gyps und Knochenerde vor. Durch einen solchen Zusatz muss natürlich die Menge der Asche des Mehls bedeutend vermehrt werden. *Wp.*

Meiler s. Kohle.

Meïn ist ein von Reinsch aus der Wurzel von *Athamanta Meum* dargestellter Körper.

Die mit heifsem Wasser erschöpfte Wurzel wurde mit Alkohol von 70 Proc. ausgezogen und das Alkohol theils durch Destillation, theils durch ferneres Verdunsten entfernt. Aus dem Rückstande nahm Aether das Meïn auf. Nach Entfernung des Aethers blieb es als ein dickes, gelbes, geruchloses, brennend schmeckendes, brennbares Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen liefs. *Wp.*

Mejonit s. Scapolith.

Meische, Meischen s. Bier. Bd. I. S. 774.

Meisterlauge, ist die beste, stärkste Lauge. *Wp.*

Mekonin. — Von Dublanc[1]) jun. zuerst beobachteter, von Couerbe (1830) rein abgeschiedener stickstofffreier Bestandtheil des Opiums.

Formel: $C_{10}H_5O_4$; wahrscheinlich $C_{20}H_{10}O_8$.

Man erhält das Mekonin, nach Couerbe, indem man zerschnittenes Opium mit kaltem Wasser erschöpft, solange sich dieses noch färbt, die filtrirten Auszüge (bis 8° B.) verdampft und nun mit verdünntem Ammoniak versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach 1—2tägigem Stehen trennt man letzteren von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantiren, wäscht noch gut mit Wasser aus und verdampft nun sämmtliche Waschwasser sammt der ammoniakalischen Flüssigkeit zum Syrup, den man einige Wochen an einem kühlen Orte stehen lässt. Es schiefst unreines Meconin, nebst meconinsauren Salzen u. s. w. an. Der Krystallbrei wird zwischen Leinwand oder Filtrirpapier gepresst, alsdann in heifsem Alkohol (von 36° B.) gelöst und der Alkohol bis auf ⅓ abdestillirt, wo beim Erkalten das Mekonin niederfällt; durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge gewinnt man noch mehr. Die durch Pressen gereinigten Krystalle werden nun in eine hinreichende Menge kochenden Wassers gebracht, worin sich das zuerst ölartig schmelzende Meconin vollständig löst; man entfärbt die braune Flüssigkeit mittelst Thierkohle und filtrirt; beim Erkalten schiefst Meconin an, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. — Von dem Morphin (mit welchem das Meconin bisweilen theilweise gefällt wird) kann man es durch Behandlung mit Aether trennen, wodurch das Meconin (nebst Narcotin) gelöst wird; das vom Aether durch Verdampfen befreite unreine Meconin wird sodann mit kochendem Wasser und Thierkohle behandelt, wodurch Narcotin und färbende Materien entfernt werden. — Nach Couerbe liefern 1000 Thle. Opium von Smyrna 0,5; nach R. Schindler 0,8; nach Mulder 3—8 Thle. Mekonin.

Das Mekonin krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos und zeigt anfangs keinen, später aber einen scharfen Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es schmilzt, nach Couerbe, bei 90° und erstarrt erst bei 75° zu einer weifsen, fettähnlichen Masse; bei 155° destillirt es unverändert. Nach Regnault ist das Mekonin bei 270° noch nicht flüchtig. Es löst sich in 18,56 Thln. kochenden Wassers, indem es vorher zu ölartigen Tropfen schmilzt; von kaltem Wasser bedarf es 265,7 Thle. zur Lösung. Von Alkohol, Aether und ätherischen Oelen wird es reichlicher aufgenommen. Salzsäure und Essigsäure sowie ätzende fixe Alkalien lösen das Mekonin ohne Veränderung auf, in Ammoniak ist es unlöslich; durch kohlensaures Ammoniak wird es aus der alkalischen Auflösung ausgefällt. Die wässerige Lösung des Mekonins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag.

[1]) Literatur. — Dublanc jun., Ann. de chim. et de phys., [2] T. L, p. 17. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 513. — Couerbe, Ann. de chim. et de phys., [2] T. L, p. 337, und T. LV, p. 136. Journ. de chim. méd., 1832, p. 142. Berz. Jahresber. Bd. XIII, S. 306, und Bd. XVI, S. 272. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. V, S. 180, und Bd. XVII, S. 167. Pharm. Centralbl. Bd. III, p. 220, Bd. IV, p. 180 und Bd. VI, p. 171. — Regnault, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LXVIII, p. 157. Berz. Jahresber. Bd. XIX, S. 546. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXIX, S. 314. Pharm. Centralbl. Bd. IX, S. 841. — R. Schindler, Pharm. Centralbl. Bd. V, p. 950.

Verwandlungen des Mekonins. a. Durch Salpetersäure. — Mekoninsalpetersäure (Nitromekoninsäure). Von concentrirter Salpetersäure wird das Meconin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Wasser theilweise gefällt wird. Verdampft man die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so bleibt eine geschmolzene, nach dem Erkalten krystallinische Masse zurück, die aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt die Meconinsalpetersäure darstellt. Sie bildet lange, dünne, vierseitige Prismen mit quadratischer Basis, die in Wasser und Alkohol mit saurer Reaction und hellgelber Farbe, in Aether ohne Farbe löslich sind; auch die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Aether farblos. Die Krystalle schmelzen bei 150° C. und sublimiren bei 190° unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung von Dämpfen, die nach bittern Mandeln riechen. In concentrirten Säuren sind sie ohne Veränderung löslich, beim Verdünnen mit Wasser krystallisirt die Meconinsalpetersäure in farblosen Prismen heraus. In Alkalien ist sie mit intensiv gelbrother Farbe leicht löslich; Säuren fällen sie daraus unverändert. Eisensalze werden von der wässerigen Lösung röthlich gelb, Kupferoxydsalze mit grüner Farbe gefällt. Couerbe erhielt bei der Analyse der Meconinsalpetersäure in 100 Thln. 50,33 C, 3,94 H, 6,36 N und 39,37 O. Es berechnet sich hieraus die Formel $C_{20} H_9 NO_{12} = C_{20}\left\{\begin{matrix} H_9 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}O_8$, welche in 100 Thln. 50,2 C, 3,7 H, 5,9 N und 40,2 O verlangt, was für die Verdoppelung der obigen Formel des Meconins spricht.

b. Durch Chlor. — Mechlorsäure, Mechloinsäure (*acide mechloique*). Das Meconin erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Chlorgas kaum eine Veränderung; es färbt sich nur schwach gelblich; schmelzendes Meconin absorbirt dagegen das Chlorgas (unter Entwickelung von Salzsäure?) und bildet eine blutrothe, durchsichtige Masse, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Meconins, und die beim Erkalten mit röthlichgelber Farbe krystallinisch erstarrt. Sie enthält in diesem Zustand 25,45 Proc. Chlor. In Wasser ist sie fast unlöslich, wenig löslich in Aether, aber leicht löslich in heifsem Alkohol von 0,833 specif. Gew., woraus beim freiwilligen Verdunsten weifse, körnige Krystalle anschiefsen, gemengt mit einer gelben, harzartigen, durch Aether zu entfernenden Substanz. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 125° und verflüchtigen sich, unter theilweiser Zersetzung bei 190°—192° in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen. Sie enthalten 5,43 Proc. Chlor, welches durch Auflösung in Aetzkali und Fällung mit Salpetersäure, oder in alkoholischer Lösung durch Behandlung mit Silberoxyd entzogen werden kann. Die in dieser Weise vom Chlor befreite Substanz nennt Couerbe Mechloinsäure. Sie krystallisirt aus der kochenden Auflösung in Aetzkalilauge, nach dem Sättigen mit Salpetersäure, in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen oder kurzen vierseitigen Prismen, die bei 160° schmelzen und bei 165° sich verflüchtigen. Sie reagirt stark sauer, ist in kochendem Wasser, Weingeist und Aether löslich, die Auflösung wird durch Bleioxydsalze gefällt. Couerbe fand bei der Analyse dieser Substanz 49,40 C, 4,07 H und 46,53 O; er berechnet daraus die Formel $C_{14} H_7 O_{10}$, welche indessen kein Zutrauen verdient. Dasselbe gilt für die Analyse des harzartigen Körpers,

der sich neben dem krystallisirbaren Zersetzungsproduct des Meconins durch Chlor erzeugt.

c. Durch Schwefelsäure. — Das Meconin löst sich in Schwefelsäure, welche mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, klar und farblos auf; beim Erwärmen und Verdunsten nimmt die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe an, die auf Zusatz von Alkohol rosenroth und nach dem Verjagen des Alkohols wieder grün wird. Wasser schlägt aus der grünen Auflösung braune Flocken nieder, während die überstehende Flüssigkeit roth und beim Abdampfen wieder grün wird. Die durch Wasser gefällte braune Verbindung löst sich in Schwefelsäure mit grüner, in Alkohol und Aether mit dunkeler Rosa-Farbe; in Wasser ist sie unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Bleioxyd-, Zinnoxyd- und Thonerdesalze gefällt.

Das Meconin — mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{10}O_8$ — steht seiner Zusammensetzung nach in einer bestimmten Beziehung zu der Opiansäure und Hemipinsäure, und somit auch zu einer organischen Base, dem Narcotin, welche neben Meconin in dem Opium sich vorfindet: das Meconin unterscheidet sich von der Opiansäure durch 2 Aeq. Sauerstoff, welche es weniger enthält, als diese, also gerade wie letztere von der Hemipinsäure:

$$\text{Meconin} = C_{20}H_{10}O_8,$$
$$\text{Opiansäure} = C_{20}H_{10}O_{10},$$
$$\text{Hemipinsäure} = C_{20}H_{10}O_{12}.$$

Der von Werthheim[1]) in dem Narcotin als Paarling des Cotarnins angenommene Körper, $C_{20}H_{12}O_8$, würde sodann als ein Alkohol, das Meconin als der entsprechende Aldehyd und die Opiansäure als die entsprechende Säure zu betrachten seyn. *Wl.*

Mekoninharz s. **Mekonin**, Verwandlung durch Chlor.

Mekoninsalpetersäure s. **Mekonin**, Verwandlung durch Salpetersäure.

Mekonsäure[2]). (Meconsäure, Opiumsäure.) Bestandtheil des Opiums. Schon Seguin fand (1804), dass das Opium eine organische Säure enthalte, welche mit Baryt ein unlösliches Salz bilde und (eisenoxydhaltigen) Eisenvitriol roth färbe. Sertürner wies indessen zuerst die Eigenthümlichkeit dieser Säure nach und stellte sie in reinerem Zustande dar. Er leitete den Namen Mekonsäure von *Meconium* ab, womit man geringe Opiumsorten zu bezeichnen pflegt. Nicht alle Opiumsorten enthalten indessen Mekonsäure, wenigstens gelang es Robiquet nicht, aus manchen Opiumsorten auch nur eine Spur von Mekonsäure darzustellen.

[1]) Annal. der Chemie und Pharm., Bd. LXX, S. 71.

[2]) Literatur: Sertürner in Gilbert's Annalen der Phys., Bd. LV, S. 56 und Bd. LXIV, S. 64. Seguin, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. IX. p. 282. Robiquet, in Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. V, p. 275 et T. LIII, p. 425. Vogel, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XX, S. 190. Robinet, in Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. Bd. XLV, S. 238. Liebig, in Annal. der Pharm. Bd. VII, S. 237 u. Bd. XXVI, S. 115. Wackenroder, in Brandes Archiv, Bd. XXV, S. 167. Gregory, in Annal. der Pharm. Bd. XXIV, S. 43. Stenhouse, in Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 18 und Bd. LI, S. 231.

Formel der krystallisirten Säure $3\,HO\,.\,C_{14}HO_{11} + 6\,HO$

Formel der bei 100⁰ getrockneten Säure $3\,HO\,.\,C_{14}HO_{11}$ (Liebig).

Die Zusammensetzung der bei 100⁰ getrockneten Säure ist:

	Berechnet.		Gefunden. Liebig.	Stenhouse.
14 Aeq. Kohlenstoff	1050	42,0	41,63	41,88
4 » Wasserstoff	50	2,0	2,04	2,07
14 » Sauerstoff	1400	56,0	—	—
	2500	100,0.		

Eine gute Methode zur Darstellung reiner Mekonsäure aus Opium ist von Robiquet angegeben und von Gregory verbessert worden.

Man zieht zerschnittenes Opium durch wiederholte Maceration mit Wasser von 38⁰ aus, stumpft die freie Säure mit gröblich gepulvertem Marmor ab, und verdampft den Auszug in einem verzinnten Eisengefäfs zur Syrupsconsistenz. Die syrupdicke Lauge wird mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt, einige Minuten gekocht, und hierauf abkühlen gelassen. Es scheidet sich hierbei mekonsaurer Kalk ab, und dies geschieht um so vollständiger, je concentrirter die Lösung ist; man setzt Wasser zu, filtrirt den Niederschlag ab und presst ihn aus. Die Lösung dient zur Bereitung des Morphins.

Diesen rohen mekonsauren Kalk (1 Theil) vertheilt man in 20 Theilen fast bis zum Kochen erhitzten Wassers, setzt 3 Theile gewöhnliche Salzsäure zu, schüttelt gut um und erwärmt die Flüssigkeit, ohne sie jedoch zum Kochen zu erhitzen, bis sich Alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk aus der Lösung, den man auf Leinwand bringt, abtropfen lässt, auswäscht und auspresst. Man vertheilt dieses Kalksalz in der gleichen Menge warmen Wassers wie früher, setzt dieselbe Menge von Salzsäure wie vorher zu, und erwärmt, ohne zu kochen, bis eine vollständige Lösung stattgefunden hat, worauf beim Erkalten Mekonsäure sich abscheidet, die man sammelt, abwäscht und auspresst. Die hierdurch erhaltene Säure ist noch nicht rein, meistens ist sie kalkhaltig und immer gefärbt. Sie muss daher noch mehreren Behandlungen unterworfen werden. Man löst sie nochmals in $^4/_5$ der früheren Wassermenge unter Mitwirkung von Wärme auf, und versetzt die klare Lösung mit $^2/_3$ der früher verwendeten Säuremenge. Durch den Zusatz von Säure wird nicht nur der Kalk in Lösung erhalten, sondern auch eine vollständigere Abscheidung der Mekonsäure bewirkt. Die gewöhnlich noch gefärbten Krystalle der Mekonsäure vertheilt man in ihrem drei- bis vierfachen Gewicht Wasser, und sättigt sie darin mit Kalilauge, erwärmt bis zur völligen Lösung und lässt erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer Masse gesteht, die man auspresst, abermals in möglichst wenig kochendem Wasser löst und nach der Krystallisation nochmals abpresst. Aus den hierbei erhaltenen Mutterlaugen kann man durch Zusatz von Salzsäure rohe Mekonsäure darstellen..

Das reine weifse mekonsaure Kali löst man in 16 Thln. heifsem Wasser und setzt 2 — 3 Thle. Salzsäure zu; beim Erkalten krystallisirt saures mekonsaures Kali, aus welchem endlich, wenn man es nochmals in 16 Thln. heifsem Wasser löst und mit 2 oder 3 Thln. Salzsäure versetzt, Krystalle von Mekonsäure erhalten werden.

Bei dieser Darstellung vermeidet man am besten die Filtration durch Papier und colirt nur durch feine Leinwand; das Papier muss wenig-

stens zur Entfernung des Eisens mit Salzsäure ausgewaschen seyn, sonst erhält die Mekonsäure stets eine rothe Färbung.

Man kann auch aus dem wässerigen Opiumauszug zuerst das Morphin mit Ammoniak fällen, wobei indessen etwas Mekonsäure in Verbindung mit Kalk sich abscheidet, und aus dem Filtrat die gröfsere Menge der Mekonsäure durch Zusatz von Chlorcalcium niederschlagen.

Die Mekonsäure krystallisirt in weifsen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen, oder auch in Nadeln, die unter dem Mikroskop als gerade rhombische Prismen erscheinen. Sie ist geruchlos, von schwach saurem, etwas zusammenziehendem Geschmack, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Bei 100° wird sie trübe und verliert dabei 6 Aeq. (21,3 Proc.) Krystallwasser. Die getrocknete Säure bedarf 4 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; kaltes Wasser löst dagegen nur sehr wenig Säure auf, so dass die warme Lösung beim Erkalten fast sämmtliche Säure abscheidet. Man darf die Lösung der Mekonsäure nicht längere Zeit im Kochen erhalten, weil sie dabei unter Färbung allmälig in Komensäure verwandelt wird. Die Mekonsäure ist in Alkohol und in geringerem Grade in Aether löslich.

Die geringsten Mengen von Mekonsäure lassen sich durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung erzeugt, nachweisen. Die Färbung gleicht der des Schwefelcyaneisens, und wird wie diese durch verdünnte Säuren nicht zerstört, selbst nicht beim Kochen; auch Goldchlorid zerstört die Farbe nicht, während dies bei dem Schwefelcyaneisen der Fall ist. (Vogel). Dagegen wird sie schnell durch unterchlorigsaure Alkalien, sowie auch, wiewohl langsamer, durch desoxydirende Mittel, z. B. Schwefelwasserstoff, weggenommen, erscheint aber in letzterem Falle wieder auf Zusatz von Eisenchlorid. Dieselbe rothe Farbe mit Eisenoxydsalzen erzeugen auch die durch Zersetzung von Mekonsäure entstehende Komensäure und Brenzkomensäure.

Die Verwandlungen der Mekonsäure sind nur nach einer Richtung genauer untersucht worden. Erhitzt man eine Lösung der Mekonsäure mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zum Kochen, so verwandelt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure in Komensäure, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_4O_{14}}_{\text{Mekonsäure}} = \underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure}} + 2\,CO_2.$$

Auch beim Erhitzen der trockenen Mekonsäure auf 200° findet dieselbe Zersetzung statt. Bei stärkerem Erhitzen, z. B. auf 260°, erleidet die Mekonsäure, oder die daraus schon entstandene Komensäure, eine weitere Veränderung, indem letztere unter Entwickelung von Kohlensäure in Brenzkomensäure übergeht, welche in glänzenden Krystallblättern sublimirt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:

$$\underbrace{C_{12}H_4O_{10}}_{\text{Komensäure}} = \underbrace{C_{10}H_4O_6}_{\text{Brenzkomensäure}} + 2\,CO_2.$$

Längere Zeit wurde die Brenzkomensäure mit der Mekonsäure verwechselt, und ältere Angaben über diese Säure beziehen sich häufig auf Brenzkomensäure.

Beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Mekonsäure mit gelber Flamme.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die Mekonsäure in Oxalsäure, Kohlensäure und einen huminartigen Körper über.

Salpetersäure greift die Mekonsäure äufserst heftig an und bildet dabei eine reichliche Menge von Oxalsäure. Ist gleichzeitig Silberoxyd in der Lösung, so schlägt sich Cyansilber nieder, ein Zeichen, dass bei dieser Zersetzung auch Blausäure auftritt. *Stkr.*

Mekonsaure Salze. Die Mekonsäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, indem nämlich in dem Hydrat der Säure entweder 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd (sogenannte saure Salze der Mekonsäure), oder 2 Aeq. Wasser durch 2 Aeq. Metalloxyd, oder endlich 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten werden. Mit den schwer reducirbaren Metalloxyden bildet die Mekonsäure nur Salze mit 1 oder 2 Aeq. fixer Basis; sie sind farblos, wenn die Basis nicht eine ihr eigenthümliche Farbe hat, meistens krystallisirbar, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die Salze der dritten Reihe sind gewöhnlich gelb gefärbte Niederschläge, wie denn auch die mekonsauren Alkalien auf Zusatz von überschüssigem Alkali in Lösung eine gelbe Farbe annehmen. Die Mekonsäure wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Essigsäure nicht abgeschieden; viele in Wasser unlösliche Salze lösen sich im Gegentheil in Essigsäure auf. Die mekonsauren Salze mit 1 Aeq. fixer Basis besitzen eine saure Reaction, die mit 2 Aeq. Basis reagiren neutral.

Mekonsaures Ammoniak, vierseitige Prismen, welche in ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Wasser löslich sind. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit mehr Mekonsäure in der Wärme versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein saures, in Wasser schwer lösliches Salz.

Mekonsaurer Baryt. Eine Lösung von Mekonsäure giebt, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, einen hellgelben voluminösen Niederschlag, wahrscheinlich dreibasisch mekonsauren Baryt. Die neutralen Lösungen der mekonsauren Alkalien werden durch Chlorbarium in weifsen, in Essigsäure löslichen Flocken gefällt.

Mekonsaures Bleioxyd. Fällt man eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd durch eine Lösung von überschüssiger Mekonsäure, so fällt ein voluminöser, flockiger, weifser Niederschlag, der einen schwachen Stich ins Gelbe besitzt. Er ist in heifsem und in kaltem Wasser unlöslich und unveränderlich. Seine Formel ist nach Stenhouse (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet?): $3\,PbO\,.\,C_{14}HO_{11} + 2\,HO$, welche indessen auch $2\,PbO, HO\,.\,C_{14}HO_{11} + PbO\,.\,HO$ geschrieben werden kann. Mekonsaures Ammoniak giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd tiefgelbe Niederschläge von veränderlichem, aber gröfserem Bleigehalte (Stenhouse fand darin zwischen 68 und 74,8 Proc. Bleioxyd).

Mekonsaures Eisenoxyd. Die Lösung der Eisenoxydulsalze wird von Mekonsäure nicht verändert, und nur bei Luftzutritt, schneller bei Gegenwart von Salpetersäure, tritt eine rothe Färbung ein. Eisenoxydsalze werden dagegen von Mekonsäure augenblicklich blutroth gefärbt, ohne dass selbst in concentrirter wässeriger Lösung ein Niederschlag entsteht.

Eine neutral reagirende Lösung von mekonsaurem Ammoniak giebt mit einer möglichst neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen schön karminrothen, unkrystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in

kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser und in verdünnten Säuren auf. Aus diesen Lösungen wird durch Ammoniak kein Eisenoxyd gefällt, aber Kalilauge schlägt unter Entfärbung der Lösung und Entwickelung von Ammoniak Eisenoxydhydrat nieder. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz lässt sich ohne Veränderung auf 100° erhitzen; erwärmt man dasselbe aber in feuchtem Zustande auf 50° oder besser auf 100°, so wird das Eisenoxyd vollständig in Oxydul verwandelt.

Stenhouse fand in dem bei 100° getrockneten Niederschlag von fünf Bereitungen: 30,4—31,1 Proc. Kohlenstoff, 2,1—2,5 Proc. Wasserstoff, 3,4 — 3,5 Proc. Stickstoff und 22,6 — 24,3 Proc. Eisenoxyd. Aus diesen Zahlen lässt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Den Resultaten der Analyse nähert sich am meisten die Formel: $6(C_{14}HO_{11}) + 10Fe_2O_3 + 4NH_3 + 18HO$.

Vermischt man ätherische Lösungen von Mekonsäure und Eisenchlorid, so fallen, wenn alles Wasser entfernt wurde, rothbraune Flocken nieder, welche nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver darstellen und in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten nach dem Trocknen bei 100° 25,3 — 25,9 Proc. Kohlenstoff, 1,7 — 1,9 Proc. Wasserstoff und 30,3 — 31,2 Proc. Eisenoxyd (Stenhouse).

Mekonsaures Kali mit 2 Aeq. fixer Basis krystallisirt in Blättern oder in Tafeln. Es löst sich in 2 Thln. Wasser. Das Kalisalz mit 1 Aeq. fixer Basis schlägt sich aus einer wässerigen Mekonsäurelösung nieder, wenn man sie mit Kali nicht vollständig neutralisirt.

Mekonsaurer Kalk mit 2 Aeq. Basis fällt aus einer Lösung von mekonsaurem Alkali auf Zusatz von Chlorcalcium als pulverig krystallinischer Niederschlag. Der saure mekonsaure Kalk krystallisirt aus der warmen Lösung in leichten perlmutterglänzenden Krystallnadeln.

Mekonsaure Magnesia mit 2 Aeq. fixer Basis ist wenig löslich; das Salz mit 1 Aeq. Basis löst sich leicht und krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen und platten Nadeln von saurem und zugleich bitterem Geschmack.

Mekonsaures Natron, aus dem mekonsauren Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Natron erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln und bedarf 5 Thle. Wasser zur Lösung. Das Salz mit 1 Aeq. Natron ist weifs, körnig und hart, schwer löslich in Wasser.

Mekonsaures Silberoxyd. a) Gelbes Salz: $3AgO . C_{14}HO_{11}$ (Liebig). Neutralisirt man Mekonsäure genau mit Ammoniak und setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, so entsteht ein gelber, breiartiger Niederschlag, und die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction an. Dieses dreibasisch mekonsaure Silberoxyd verpufft beim Erhitzen. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff.	14	16,12	15,74	15,83
Wasserstoff	1	0,19	0,27	0,23
Sauerstoff	14	21,50	—	—
Silber.	3	62,19	61,65	61,79
		100,00		

b) Weifses Salz: $2AgO, HO . C_{14}HO_{11}$. Aus einer wässerigen Auflösung von Mekonsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd ein blendend weifser Niederschlag gefällt, der beim Auswaschen mit Wasser

häufig (aber nicht immer) krystallinisch wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er gelb und in das vorhergehende Salz verwandelt. Er schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne zu verpuffen. Die Zusammensetzung des bei 120⁰ getrockneten Niederschlags ist:

	Aeq.	berechnet	gefunden (Liebig)	
Kohlenstoff	14	20,29	19,70	—
Wasserstoff	2	0,48	0,48	—
Sauerstoff	14	27,06	—	—
Silber	2	52,17	52,00	52,56
		100,00		

Die Lösungen der mekonsauren Salze geben mit Kupferoxydlösungen einen smaragdgrünen Niederschlag, mit Quecksilberoxydlösungen reichliche, schwach gelbliche Flocken, die von Kochsalzlösung und verdünnten Säuren leicht gelöst werden. Quecksilberoxydullösungen werden in blassgelben Flocken gefällt, die in Salpetersäure sich nicht leicht lösen. Mekonsaure Yttererde ist, nach Berlin, in Wasser schwer löslich. Zinnchlorür giebt mit den mekonsauren Alkalien einen im Ueberschuss von Zinnchlorür leicht löslichen Niederschlag. Zinnoxydlösung giebt mit den mekonsauren Alkalien einen reichlichen weifsen Niederschlag, der von Essigsäure schwer, von Salpetersäure leicht gelöst wird.

Stkr.

Melain, von μέλας, schwarz, hat Bizio denjenigen schwarzen Körper genannt, welcher sich allmälig nebst kohlensaurer Kalk und Talkerde absetzt, wenn man den eingetrockneten Rückstand von der sogenannten Tinte der Sepien mit Wasser anrührt. Diese findet sich bei den genannten Thieren in einer eigenen Blase, welche sie bei Annäherung ihrer Feinde entleeren, um das Wasser undurchsichtig zu machen.

Um das Melain rein zu erhalten, kocht man obigen Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Salzsäure aus und wäscht hiernach mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Nach dem Trocknen bildet es ein schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in der Hitze mit dem Geruch nach verbrannten, animalischen Stoffen zersetzt wird und eine leicht verbrennliche, wenig Asche liefernde Kohle hinterlässt, die hauptsächlich aus Eisenoxyd, Kalk- und Talkerde besteht. In Wasser ist das Melain unlöslich, hält sich aber lange darin suspendirt. Bei Zusatz von Mineralsäuren und Salmiak klärt sich die Flüssigkeit schnell. Auch in Alkohol und Aether ist das Melain unlöslich. Schwefelsäure nimmt dasselbe in der Kälte auf und lässt es bei Zusatz von Wasser wieder fallen; beim Erhitzen mit der Säure wird es zerstört. Concentrirte Salpetersäure löst das Melain unter Entwickelung von Stickstoffoxyd theilweise zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die von Aetzkali gefällt, von kohlensaurem Kali aber nicht getrübt wird. Salzsäure zeigt wenig Wirkung auf dasselbe, Essigsäure gar keine. Von concentrirter Aetzkalilauge wird es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelsäure und Salzsäure Niederschläge hervorbringen; Salpetersäure, aber nicht Ammoniak, wirkt eben so wie Aetzkali; kohlensaure Alkalien lassen das Melain ungelöst. — Hiernach hat dieser Stoff viel Aehnlichkeit mit dem schwarzen Pigmente des Auges.

Wp.

Melam s. Ammoniumsulfocyanür. Suppl., S. 162.

Melamin. Organische Basis, von Liebig[1]) entdeckt.

Formel: $C_6H_6N_6$.

Das Melamin entsteht aus Melam durch Einwirkung von Kali, neben Ammelin. Aufserdem bildet es sich beim Erhitzen von Cyanamid auf 150°, wobei dieses nur eine isomere Umänderung erleidet.

Zur Darstellung des Melamins übergiefst man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von 2 Pfund Salmiak und 1 Pfund Schwefelcyankalium (das rohe Melam) mit einer Auflösung von 2 Unzen Kalihydrat in 3 bis 4 Pfund Wasser, und erhält das Ganze im Sieden oder nahe an diesem Punkt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Man braucht hierzu gewöhnlich drei Tage. Die Farbe des rohen Melams geht hierbei in eine gelblichweifse über und die Flüssigkeit wird milchig; von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Kalilauge von der früheren Stärke. Die klar gewordene Flüssigkeit filtrirt man, und dampft die Lauge ein, bis sich in derselben glänzende Blättchen abscheiden. Beim Erkalten scheiden sich noch mehr Krystalle von Melamin aus, die man mehrmals mit Wasser abwäscht und durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt (Liebig).

Die Kalilauge, aus welcher sich das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin gelöst, das man durch Neutralisation derselben abscheiden kann.

Die Bildung des Melamins wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}}$$

Leitet man gasförmiges Chlorcyan und trockenes Ammoniakgas zusammen, und behandelt die hierbei sich verdichtende weifse Masse, ein Gemenge von Cyanamid und Salmiak, mit Aether, so löst sich das Cyanamid darin auf und wird durch Abdampfen gewonnen. Erhitzt man das schon bei 40° schmelzende Cyanamid auf 150°, so wird es unter heftiger Wärmeentwickelung fest und verwandelt sich dabei in Melamin (Cloëz und Cannizaro[2]).

$$\underbrace{\text{Ɛy}\text{Ɛl}}_{\text{Chlorcyan.}} + 2NH_3 = \underbrace{NH_2\text{Ɛy}}_{\text{Cyanamid.}} + \underbrace{NH_4\text{Ɛl}}_{\text{Salmiak.}};\ \underbrace{3(NH_2\text{Ɛy})}_{\text{Cyanamid.}} = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}}$$

Das Melamin bildet grofse, farblose, glasglänzende Krystalle, welche die Form von Rhombenoctaëdern (Winkel an den Endkanten annähernd 75° 6′ und 115° 14′), zeigen. Die Krystalle sind den geraden Abstumpfungen der schärferen Seitenecken parallel spaltbar; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen. Sie enthalten kein Krystallwasser und verändern sich nicht an der Luft. In kaltem Wasser löst sich das Melamin schwer, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, schmelzen hierauf zu einer durchsichtigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, welche sich nicht destilliren lässt.

Das Melamin ist eine Basis, welche keine Reaction auf Lackmuspapier besitzt und sauer reagirende Salze bildet. Es treibt beim Erhitzen Ammoniak aus Salmiaklösung aus, und schlägt aus Zink- und

[1]) Annalen der Pharm. Bd. X, S. 18.

[2]) Compt. rend., T. XXXII (1851), p. 62.

Kupferoxydsalzen, so wie aus Eisen- und Manganoxydulsalzen die Oxyde (meistens nur zur Hälfte) nieder.

Zersetzungen des Melamins. 1) Durch Hitze. Wird das in einer Röhre geschmolzene Melamin noch stärker erhitzt, so steigt es an der Wand in die Höhe, und die auf die glühenden Theile der Röhre zurückfliefsenden Tropfen hinterlassen unter Entwickelung von Ammoniak einen gelben Fleck von Mellan:

$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan.}} + 2NH_3$$

2) Durch Säuren. Verdünnte Säuren zersetzen das Melamin nur schwierig. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt sich das Melamin unter Austreten von Ammoniak anfangs in Ammelin, dieses später in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (Knapp[1]):

$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}} + NH_3$$

$$2\underbrace{(C_6H_5N_5O_2)}_{\text{Ammelin.}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid.}} + NH_3$$

$$\underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid.}} + 6HO = 2\underbrace{(C_6H_3N_3O_6)}_{\text{Cyanursäure.}} + 3NH_3.$$

Von concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird das Melamin beim Erhitzen leicht in Ammelid unter Austreten von Ammoniak verwandelt (Liebig).

3) Durch Kali. In Kalilauge löst sich das Melamin noch leichter als in Wasser auf, ohne beim Kochen eine Veränderung zu erleiden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es unter Aufblähen und Entwickelung von Ammoniak in cyansaures Kali übergeführt:

$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}} + 3(HO.KO) = 3\underbrace{(KO.C_2NO)}_{\text{cyansaures Kali.}} + 3NH_3.$$

4) Durch Kalium. Beim Zusammenschmelzen des Melamins mit Kalium entsteht unter Feuererscheinung und Ammoniakentwickelung Mellankalium, welches alle Eigenschaften der durch Zusammenschmelzen von Mellan und Kalium entstandenen Verbindung zeigt:

$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin.}} + K = \underbrace{C_6N_4K}_{\text{Mellankalium.}} + 2NH_3.$$

Stkr.

Melaminsalze. Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren zu wohl charakterisirten Salzen, welche in Wasser löslich, und gröfstentheils krystallisirbar sind. Sie besitzen eine schwach saure Reaction und nur die basischen Doppelsalze sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben.

Essigsaures Melamin krystallisirt in grofsen, biegsamen, quadratischen Blättern, welche in Wasser sich leicht lösen und bei 100° einen Theil ihrer Säure verlieren.

Oxalsaures Melamin: $C_6H_6N_6$, $HO.C_2O_3$ (Liebig), ist in kaltem Wasser schwerer löslich als das salpetersaure Salz.

Phosphorsaures Melamin ist in heifsem Wasser leicht lös-

[1]) Annalen der Pharm., Bd. XXI, S. 256.

lich; die warme Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weifsen, aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Salpetersaures Melamin. Versetzt man eine concentrirte, heifse Lösung von Melamin in Wasser mit Salpetersäure bis zu stark saurer Reaction, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer weichen, aus langen, feinen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Das Salz ist an der Luft unveränderlich und giebt beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff, in dem Verhältniss von 6 : 7 Vol.

Salpetersaures Silberoxyd-Melamin: $C_6H_6N_6$, $AgO.NO_5$ (Liebig). Aus einer heifsen Melaminlösung fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Er lässt sich ohne Veränderung umkrystallisiren.

Schwefelsaures Melamin krystallisirt beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in feinen kurzen Nadeln. Schon auf Zusatz einer geringen Menge von Schwefelsäure entsteht in Melaminlösungen ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag.

Das ameisensaure Melamin ist leicht löslich, krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsaure Melamin besitzt die Formel $C_6H_6N_6$, HCl (Liebig). *Stkr.*

Melampyrin nennt Hünefeld einen von ihm aus dem *Melampyrum nemorosum* dargestellten krystallinischen Körper. Sein Verfahren ist folgendes: Aus der im Beginn der Blüthe gesammelten Pflanze bereitet man ein Decoct mit Wasser, aus dem sich, nachdem es zur Syrupsdicke abgedampft worden, Krystalle von Melampyrin absetzen. Die Masse wird nun mit etwas Wasser angerührt, so dass sie von den Krystallen abgegossen werden kann. Die abgegossene Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und mit Thierkohle entfärbt. Nachdem sie gehörig concentrirt worden, schiefst eine neue Portion Melampyrin in ziemlich grofsen, farblosen, rhombischen Prismen an.

Das Melampyrin ist geruchlos, fast ohne Geschmack, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether. Es enthält keinen Stickstoff und giebt daher bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. Mit Metallsalzen erzeugt die Auflösung desselben in Wasser keine Niederschläge. *Wp.*

Melanerz (von μέλας, schwarz). Diese veraltete Benennung ist früher folgenden Mineralien beigelegt worden. Fergusonit und Polymygnit = prismatisches Melanerz; Allanit und Orthit = prismatoidisches Melanerz; Gadolinit = hemiprismatisches Melanerz; Lievrit = diprismatisches Melanerz. *Th. S.*

Melangallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.

Melangerbsäure s. Gerbsäure, Verwandlung durch Säuren.

Melanglanz. Cronstedit und Polybasit hat man auch rhomboëdrischen Melanglanz, so wie Schwarzgültigerz prismatischen Melanglanz genannt. *Th. S.*

Melanisinsäure hat Cahours[1]) eine schwarze, humusartige Säure genannt, in welche das Nitranisid (s. d. u. Bd. III, S. 49) durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge unter Ammoniakentwickelung verwandelt wird. Sie bleibt dann in Verbindung mit Kali gelöst, ist jedoch nicht näher untersucht. *H. K.*

Melanilin s. Anilin, Suppl. S. 268.

Melanit, ein Eisenoxyd-Kalk-Granat von schwarzer Farbe (s. Granat), welcher sich besonders bei Albano und Frascati in der Umgegend von Rom findet. *Th. S.*

Melanocarbimid s. Anilin, Suppl. S. 278.

Melanochin s. Chinin, Suppl.

Melanochroit (von μελανόχρους,, dunkelfarbig) ist natürlich vorkommendes chromsaures Bleioxyd von der Formel $3\,PbO\,.\,2\,CrO_3$. Nach Hermann besteht es aus 76,36 Bleioxyd und 23,64 Chromsäure. Kommt mit Vauquelinit, Pyromorphit, Quarz und Bleiglanz in der Nähe von Beresowsk am Ural vor. Es bildet kleine undeutlich ausgebildete Krystalle von cochenille- bis morgenrother Farbe, und ist früher mit dem Rothbleierz (s. d.) verwechselt worden. Ersteres hat einen ziegelrothen, letzteres einen pomeranzengelben Strich. *Th. S.*

Melanoximid s. Anilin, Suppl. S. 277.

Melansäure I. ist von Prout[2]) eine schwarze Substanz genannt, welche sich aus dem Harn eines Kindes absetzte, und sich wie eine schwache Säure verhielt. Sie wurde von kaustischen und kohlensauren Alkalien gelöst, und durch Säuren wieder gefällt. Metallsalze erzeugten mit einer Auflösung der Melansäure braune Niederschläge. Die Natur dieses Körpers wurde nicht weiter erforscht. *H. K.*

Melansäure II. s. Salicylige Säure, Verwandlung durch Sauerstoff.

Melaphyr (von μέλας, schwarz, und φυράειν, mischen) nannte v. Buch einen in den Alpen — besonders im Fassathale und bei Klausen in Tyrol — vorkommenden Porphyr, mit einer schwarzen oder schwärzlich grauen Grundmasse, in welcher porphyrartig eingemengte Krystalle von Labrador und Augit, so wie, als accessorische Gemengtheile, zuweilen einaxiger Glimmer, Hornblende und Schwefelkies vorkommen. Jene Grundmasse besteht aus einem innigen Gemenge der erstgenannten beiden Mineralien. Zuweilen tritt der Melaphyr mandelsteinartig (s. Mandelstein) auf, mit Kugeln und Mandeln von Kalkspath,

1) Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. II, p. 301.

2) Medico-Chirurg. Transactions of London. Vol. XII. — Vergl. Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 9. S. 472.

Zeolith u. s. w. Nach v. Buch's Ansicht hat dieser Porphyr eine wichtige Rolle bei der Emporhebung der Alpen gespielt, und hierbei den Alpenkalkstein theilweise in Dolomit umgewandelt; welche Ansicht ein Gegenstand lebhafter Discussionen geworden ist. Was den ersten Punkt betrifft, so ist derselbe rein geologischer Natur, fällt also aufserhalb des Kreises unserer Betrachtungen; der zweite Punkt aber greift tief in das Gebiet der Chemie ein. Der Magnesiagehalt des Dolomites soll, wie v. Buch annimmt, von dem talkerdereichen Melaphyr herrühren, aus welchem, als derselbe in heifsflüssigem Zustande in den Kalkstein einbrach, ein Theil der Magnesia durch Sublimation in letzteren übergeführt wurde. Wenn auch ein solcher Hergang vom gegenwärtigen Standpunkte der Chemie nicht gerade wahrscheinlich, ja kaum möglich erscheint, so kann doch von dieser Seite allein über die v. Buch'sche Theorie kein entscheidendes Urtheil gefällt werden. Die Vorgänge in der grofsen Werkstätte der Natur sind nicht immer aus den Erscheinungen erklärlich, welche wir in unserm Laboratorium bisher beobachtet haben und überhaupt zu beobachten im Stande sind. Weit wichtiger ist es dagegen, zu erfahren, ob die geognostischen Verhältnisse, unter welchen Melaphyr, Dolomit und Kalkstein in den Alpen auftreten, wirklich von der Art sind, dass dieselben zur Annahme einer Theorie wie die v. Buch'sche nöthigen. Zufolge mehrfacher neuerer Beobachtungen dürfte dies nun allerdings nicht der Fall seyn. Petzoldt[1]), Cotta[2]) und einige andere Beobachter haben dargethan, dass der krystallinische Kalkstein oftmals gerade in der unmittelbaren Nachbarschaft mit dem Melaphyr nur sehr geringe Mengen von Magnesia enthält, während der eigentliche Dolomit häufig in grofser Entfernung von sichtbaren Melaphyrmassen auftritt. Hiernach hat es mehr den Anschein, dass der Melaphyr Talkerde aus dem Dolomit, als dass umgekehrt der Kalkstein Talkerde aus dem Melaphyr aufgenommen habe. Jedenfalls dürfte das Vorkommen von Dolomit nicht an das Auftreten des Melaphyr gebunden seyn, wie sich auch aus den geognostischen Verhältnissen ergiebt, unter welchen Dolomite in anderen Gegenden angetroffen werden. — Die Benennung Melaphyr hat man später auf andere Porphyre ausgedehnt, welche keineswegs alle mit jenem Gesteine des Fassathales übereinstimmen. So z. B. begreifen einige Geognosten unter diesem Namen auch Porphyre, welche aus Hornblende und Feldspath bestehen, also nicht — wie der ächte Melaphyr — doleritischer, sondern dioritischer Beschaffenheit sind. Wirklicher Melaphyr findet sich, aufser in den angeführten Gegenden der Alpen, am Niederrhein, am Fichtelgebirge (Steben), im Thüringer Walde (Friedrichsrode), im südlichen Norwegen (Holmestrand) und an einigen anderen Orten. *Th. S.*

Melasinsäure[2]) ist ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker in der Hitze. Lässt man Stärkezucker mit Aetzkalk oder Aetzbaryt bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, so verliert sich die alkalische Reaction der Flüssigkeit allmälig und die Basen sind verbunden mit einer Säure, welche sich vom Stärkezucker durch ein minus von 6 At. Wasser unterscheidet. Diese Reaction geht schneller und unter heftiger Dampfentwickelung vor sich, wenn man

[1]) Reisen in Tyrol. — [2]) Geologische Briefe.
[2]) Péligot, Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXVII, p. 113.

eine heifse gesättigte Lösung von Barythydrat mit Stärkezucker mischt, welcher bei + 100° in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und giebt dann nach Neutralisation mit einer Säure schwarzbraune Niederschläge mit basischem und neutralem essigsauren Blei und mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Salzsäure fällt daraus schwarze, dem Humus ähnliche Flocken, die in ihrer Zusammensetzung sich von der des Stärkezuckers durch ein minus von 7 At. Wasser unterscheiden. Diese braune Substanz ist Péligot's Melasinsäure. Sie stimmt mit Svanberg's Japonsäure ($C_{24}H_{10}O_{10}$) in der Zusammensetzung überein, löst sich aber in Alkohol leicht auf, was mit dieser nicht stattfindet. Neben diesen beiden Säuren bildet sich bei der Einwirkung der Alkalien auf Stärkezucker noch ein flüchtiger Stoff, welcher Silbersalz mit Leichtigkeit reducirt. *Wp.*

Melasse (vergl. der Art. Zucker) heifst der bei der Darstellung des Rohzuckers aus dem Zuckerrohrsaft nebenbei gewonnene Syrup. Wenn der ausgepresste Saft gehörig geläutert und eingekocht ist, bringt man ihn in grofse hölzerne Kufen, in welchen man die Krystallisation des Rohzuckers durch öfteres Rühren befördert. Die krystallisirte Masse wird darnach in Fässer gethan, deren Dauben nicht völlig schliefsen. Die durch die Zwischenräume abfliefsende Flüssigkeit ist die Melasse. Sie ist dickflüssig, braun und hat einen süfsen Geschmack, in dem man jedoch auch etwas Salziges bemerkt. Nach Bouchardat sind die im Handel vorkommenden Melassen Gemenge von unverändertem Rohrzucker und Traubenzucker mit zwei Arten von unkrystallisirbarem Zucker. Sie enthalten überdies den gröfsten Theil der in dem aus den Pflanzen ausgepressten Safte enthaltenen Salze, oder solcher, die sich erst bei der Bearbeitung desselben bilden, nämlich essigsaures Kali und essigsauren Kalk, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Kieselerde.

Der Saft des Zuckerrohrs scheint im frisch gepressten Zustande nur krystallisirbaren Zucker zu enthalten. Die Melasse entsteht erst im Laufe der Fabrikation vielleicht durch Einfluss von Säuren, welche sich dabei bilden. Auch die Salze scheinen dabei mitzuwirken, wenigstens vermehrt sich die Menge der Melasse, wenn das Zuckerrohr auf frisch gedüngtem Boden gebaut ist, welcher viele Salze enthält. Ferner variirt die Menge der Melasse je nach dem mehr oder minder günstigen Klima, in welchem das Zuckerrohr wächst. In sehr warmen Gegenden, wo dasselbe immer vollkommen reifen kann, giebt es weniger Melasse als in kalten, welche der Cultur weniger günstig sind.

In den Colonien wird ein grofser Theil der Melasse zur Bereitung des Rums gebraucht. Die beim Runkelrübenzucker gewonnene ist so reich an Salzen und deshalb von so schlechtem Geschmack, dass sie auch fast nur zur Gewinnung von Branntwein dienen kann. *Wp.*

Melathin s. Therythrin.

Melen I., Melensulphid s. Ueberschwefelblausäure.

Melen II. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher sich bei der trockenen Destillation von Wachs bildet, und früher von Ettling u. A. für

identisch mit dem Paraffin (von Reichenbach) gehalten ward, ist nach Brodie verschieden von Paraffin; er entsteht aus dem Myricin des Wachses (s. Myricin, Verwandlungen durch Erhitzen).
Fe.

Melilith syn. mit Gehlenit.

Melilothencampher syn. mit Cumarin.

Melinum syn. mit Kadmium.

Melis nennt man in der Zuckerraffinerie eine Art von Hutzucker, welche hinsichtlich ihrer Reinheit in der Mitte zwischen dem sogenannten Lumpenzucker und der Raffinade steht. *Wp.*

Melissenöl ist ein ätherisches Oel, welches man durch Destillation des Melissenkrauts, von *Melissa officinalis*, mit Wasser erhält. Die Ausbeute ist sehr gering, nach Dehne beträgt sie nur $^1/_{1920}$ vom Gewicht des Krauts. Das Oel ist leichtflüssig, blassgelb, mit der Zeit dunkler werdend. Es hat den sehr angenehmen citronenartigen Geruch der Pflanze. Specif. Gew. = 0,975. In der Kälte scheidet sich ein Stearopten daraus ab. Salpetersäure, in das Oel getröpfelt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag und verwandelt dasselbe zuletzt in ein dunkelbraunes Harz. Es soll öfters verfälscht werden mit Citronöl und dem Oele von *Dracocephalum Moldavica*. *Wp.*

Melissin. Ein der Reihe der Alkohole ($C_m H_{m+1} O + HO$) angehörender Körper, von Brodie[1]) 1848 zuerst dargestellt.

Die Zusammensetzung ist: $C_{60} H_{61} O \cdot HO$.

Das Melissin bildet sich bei der Verseifung des Myricins, indem dieses unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt in Palmitinsäure und Melissinalkohol (s. Myricin).

Um Melissin darzustellen, wird Myricin mit Kali verseift, die verseifte Masse in Wasser gelöst, und mit Chlorbaryum gefällt; wird nun das getrocknete Barytsalz mit Aether ausgezogen, so scheidet sich beim Erkalten unreines Melissin daraus ab. Wird das unreine Product in Aether gelöst, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein reineres Melissin ab; will man es ganz rein haben, so muss man die noch warme Flüssigkeit durch einen warmen Wasserbadtrichter abfiltriren, sobald sich nur wenig Melissin abgeschieden hat. Das Product ist rein, die Ausbeute aber sehr gering. Es ist daher vortheilhafter, die rohe Myricinseife mit Wasser und Salzsäure zu kochen, das abgeschiedene Fett auszuwaschen und aus siedendem Alkohol zu krystallisiren; beim Erkalten der Lösung scheidet sich hauptsächlich unreines Melissin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder gereinigt wird; um die letzten Spuren fremder Substanzen abzuscheiden, wird das Melissin zuletzt noch aus rectificirtem Steinkohlentheeröl krystallisirt, in der Lösung bleibt hier ein fremder Körper, der von dem Melissin sich schwer trennt, ihm ähnlich und mit ihm gleich zusammengesetzt, aber nicht weiter untersucht ist.

Das Melissin hat einen seidenartigen Glanz, es schmilzt bei 85°, beim Erkalten wird es krystallinisch, und zeigt dann Streifen parallel der Richtung, in welcher die Abkühlung erfolgte.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 71, S. 147.

Verwandlungen des Melissins. Bei einer ziemlich hohen Temperatur wird das Melissin verflüchtigt, hierbei geht ein Theil desselben unverändert über, ein Theil wird unter Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff in festen Kohlenwasserstoff verwandelt.

Lässt man Chlorgas auf geschmolzenes Melissin einwirken, so geht Salzsäure fort, und es verwandelt sich in einen harzartigen durchsichtigen Körper, in Chlormelal $C_{60} \left\{ \begin{matrix} H_{44,5} \\ Cl_{14,5} \end{matrix} \right\} O \,.\, HO$, d. i. die dem Chloral analoge Chlorverbindung des für sich nicht bekannten Melissinaldehydes $C_{60}H_{59}O \,.\, HO$; es sind hier 2 Aequivalente Wasserstoff des Alkohols ausgeschieden, ohne durch Chlor ersetzt zu seyn.

Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich, wenn man sie kalt auf fein vertheiltes Melissin einwirken lässt, damit ohne es zu zersetzen, es bildet sich wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz des Melissyloxyds.

Wenn man Melissin mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kalk vorsichtig erhitzt, so wird es unter Entwickelung von Wasserstoff zerlegt, und es bildet sich Melissinsäure. Am besten verfährt man so, dass man das Gemenge von Kali-Kalk und Melissin in eine lange Verbrennungsröhre bringt und diese mittelst Korke in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, so dass beim Erhitzen der letzteren das Gemenge wie im Luftbade erhitzt wird. — Durch Zerlegung des gebildeten melissinsauren Salzes mit Wasser und Säure erhält man die Melissinsäure, deren Zusammensetzung $HO \,.\, C_{60}H_{59}O_3$ ist; sie schmilzt bei $88^0 - 89^0$, und zeigt sich beim Erkalten sehr krystallinisch, sie ist in Alkohol löslich. Wird die alkoholische Lösung dieser Säure mit überschüssigem Ammoniak, und dann kochend mit einer heifsen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist versetzt, so fällt melissinsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{60}H_{59}O_3$, nieder. *Fe.*

Melissinsäure s. Melissin.

Mellan (Mellon, Liebig) nennt Berzelius ein in Verbindung mit verschiedenen Körpern, namentlich mit Metallen, sowie auch isolirt darstellbares Radical von der Formel C_6N_4. Dasselbe wurde von Liebig (1829) entdeckt.

Mellan, sowie Verbindungen dieses Radicals bilden sich aus sehr verschiedenen Stoffen, aber immer nur durch die Einwirkung der Wärme. Für sich erhält man das Mellan durch gelindes Glühen von sogenanntem Schwefelcyan und den Schwefelcyanverbindungen der flüchtigen Metalle, wie Schwefelcyanquecksilber, Schwefelcyanammonium, ferner durch starkes Erhitzen von Melamin, Ammelin, Ammelid und Melam, welche sämmtlich als aus den Elementen von Cyansäure und Ammoniak unter Austreten von Wasser entstanden gedacht werden können. Das Schwefelcyan geht, wenn es bei starker Hitze aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, z. B. aus Schwefelcyankalium durch Chlor bei Glühhitze, in Mellan und andere Producte über. Auch beim Glühen von Chlorcyanamid oder Schwefelmellanwasserstoffsäure bleibt Mellan im Rückstand. In Verbindung mit Kalium erhält man Mellan beim starken Erhitzen von Ferrocyankalium mit Schwefel, sowie beim

Schmelzen von Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

Die Geschichte des Mellans und der Mellanverbindungen war in neuerer Zeit Gegenstand lebhafter Discussionen, welche die von Liebig zuerst aufgestellte und durch Versuche begründete Ansicht, dass das Mellan (C_6N_4) ein salzbildendes Radical sey, welches in Verbindung mit verschiedenen Metallen, sowie mit Wasserstoff dargestellt und von einem Metall auf ein anderes durch doppelte Zersetzung übertragen werden könne, nur noch fester begründet haben.

Die Grundlage der Formeln sämmtlicher Mellanverbindungen ist die Beobachtung Liebig's, dass das freie Mellan sowohl, als auch die Mellanverbindungen beim Verbrennen mit Kupferoxyd ein Gasgemenge liefern, welches auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas enthält. Die Theorie selbst, dass nämlich diese Verbindungen ein aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehendes Radical enthalten, ist von dieser Beobachtung unabhängig, weil sie sich auf andere Thatsachen stützt. Ergäben daher nach den neueren Mitteln der Gasanalyse ausgeführte Versuche, dass die Mellanverbindungen beim Verbrennen Kohlensäure und Stickstoff in einem anderen Verhältniss liefern, so würde wohl ihre Formel sich damit ändern müssen, aber nicht die Ansicht über die Constitution der Verbindungen.

Hinsichtlich einer anderen Frage, ob nämlich dieses Radical für sich darstellbar sey, sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt; Laurent und Gerhardt [1]) glauben durch die Analyse bewiesen zu haben, dass der nach verschiedenen Methoden dargestellte, Mellan genannte Körper die Formel: $C_{12}H_3N_9$ besitze, wonach er also die Elemente von 2 Aeq. Mellan und 1 Aeq. Ammoniak enthalten würde:

$$C_{12}H_3N_9 = 2(C_6N_4) + NH_3.$$

Es ist nun aber von Liebig hervorgehoben worden, dass der durch Glühen der verschiedenen Verbindungen erhaltene Rückstand alle Verunreinigungen enthalte, welche in den angewandten Materialien enthalten waren, und da derselbe durch Auflösen und Krystallisation nicht gereinigt werden könne, so sei der Analyse desselben wenig Werth beizulegen. Da ferner zur Entstehung des Mellans eine sehr bedeutende Hitze erforderlich sei, welche von dem Zersetzungspunkt desselben nicht sehr weit entfernt ist, so sei es nicht leicht, diesen Punkt so zu treffen, dass aller Wasserstoff aus dem Product entfernt bleibe. Mit ungleich gröfserer Sicherheit kann man aus dem Umstande auf die Abwesenheit von Wasserstoff in dem isolirten Mellan schliefsen, dass es aus wasserstofffreien Körpern dargestellt werden kann; so erhält man es aus wasserfreiem Schwefelcyankalium durch Behandlung mit trockenem Chlorgas bei Glühhitze, oder auch durch Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber.

Man hat daher bei dem freien Mellan stets einen Unterschied zu machen, zwischen dem rohen Mellan, welches reines Mellan vermengt mit anderen Stoffen enthält und zu den meisten im Folgenden beschriebenen Versuchen ebenso gut dient wie reines Mellan, und dem reinen Mellan.

Rohes Mellan. Man stellt es am einfachsten durch Erhitzen

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XIX, p. 89.

von getrocknetem sogenannten Schwefelcyan dar, welches seiner Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Schwefelcyan, Schwefelcyanwasserstoff und Wasser in verschiedenen Verhältnissen betrachtet werden kann. Man hält die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist; am besten nimmt man die Operation in einem offenen Gefäfs vor, so dass die gasförmig entweichenden Producte sogleich verbrennen. Zuletzt bedeckt man den Tiegel mit dem Deckel und erhitzt bis zum Glühen; doch ist übermäfsige Hitze, in welcher am Boden zusammengesinterte Klumpen entstehen, zu vermeiden. Ein gutes Präparat ist hellgelb und wenig grau gefärbt.

Auch beim gelinden Glühen von Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas erhält man Mellan, vermengt mit Chlorkalium. Am besten vermischt man feingepulvertes krystallisirtes Schwefelcyankalium mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Kochsalzes, bringt das Gemenge in eine Porcellanröhre und leitet, anfangs bei gelindem Erwärmen, getrocknetes Chlorgas darüber. Der Zusatz von Kochsalz bezweckt eine gröfsere Vertheilung des Schwefelcyankaliums, weshalb auch die Hitze nicht so hoch steigen darf, dass dieses schmilzt, wodurch dem Chlorgas weniger Berührungspunkte dargeboten würden. In dem Maafse als das Schwefelcyankalium zersetzt wird, verstärkt man die Hitze, bis zuletzt die Röhre rothglüht. Es verflüchtigen sich hierbei Chlorschwefel und Chlorcyan, die man in der abgekühlten Vorlage auffangen kann. Der Rückstand in der Röhre enthält Mellan vermengt mit Chlorkalium und Chlornatrium, die man durch Auskochen mit Wasser trennt. Das ausgewaschene Mellan wird getrocknet und gelinde geglüht.

Durch das Chlor wird hierbei das Schwefelcyan aus dem Schwefelcyankalium frei gemacht, und dieses zerfällt in der Wärme nach der Gleichung:

$$\underbrace{4\,C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyan.}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan.}} + 2\,CS_2 + 4\,S.$$

In ähnlicher Weise findet die Zersetzung der Schwefelcyanmetalle statt, nur dass in diesem Falle, statt freien Schwefels, ein Schwefelmetall gebildet wird, welches, wenn es flüchtig ist, ausgetrieben wird und Mellan hinterlässt; so zersetzt sich das Schwefelcyanquecksilber nach der Gleichung:

$$\underbrace{4\,(Hg.C_2NS_2)}_{\text{Schwefelcyanquecksilber.}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan.}} + 2\,CS_2 + 4\,HgS.$$

Das wasserhaltige sogenannte Schwefelcyan, liefert auch ein wasserstoffhaltiges Product. Wie das Auftreten von Chlorcyan bei der zweiten Darstellungsweise zeigt, finden noch secundäre Zersetzungen bei derselben statt.

Da bei der Darstellung des rohen Mellans nach den vorhergehenden Methoden zur Entfernung des ganzen Schwefelgehaltes eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist, so ziehen L a u r e n t und G e r h a r d t es vor, das Chlorcyanamid durch Erhitzen zu zersetzen. Es sublimirt hierbei Salmiak (aufserdem entweicht, nach G e r h a r d t und L a u r e n t, freie Chlorwasserstoffsäure) und der Rückstand ist rohes Mellan:

$$\underbrace{C_6H_4N_5Cl}_{\text{Chlorcyanamid.}} = \underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan.}} + H_4NCl.$$

Da hierbei freie Chlorwasserstoffsäure auftritt, so enthält der

Rückstand, nach Laurent und Gerhardt, noch die Elemente von Ammoniak.

Die Bildung des Mellans beim Erhitzen von Melamin, Ammelin und Ammelid erklärt sich nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Melamin} \quad C_6H_6N_6 = C_6N_4 + 2\,NH_3$$
$$\text{Ammelin} \quad C_6H_5N_5O_2 = C_6N_4 + NH_3 + 2\,HO$$
$$\text{Ammelid} \quad C_{12}H_9N_9O_6 = 2\,C_6N_4 + NH_3 + 6\,HO.$$

Das rohe Mellan besitzt je nach den zu seiner Darstellung verwendeten Materialien, und je nach der Temperatur, eine zwischen hellgelb und braungelb schwankende Farbe; der Kohlenstoffgehalt desselben zeigt zwischen 2 und 3 Procent schwankende Unterschiede. An kalte Kalilauge giebt dasselbe Mellanwasserstoffsäure ab, und der Rückstand ist hierauf reineres Mellan. Bei der Zersetzung des rohen Mellans durch starkes Glühen zeigen indessen die letzten Portionen des hierbei auftretenden Gasgemenges das richtige Verhältniss von 3 Vol. Cyangas (durch Kali absorbirbares Gas) auf 1 Vol. Stickstoffgas, und beim Verbrennen mit Kupferoxyd erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure 2 Vol. Stickstoffgas (Liebig [1]). Laurent und Gerhardt haben das rohe Mellan (erhalten durch Glühen von Chlorcyanamid, Ammelin, Ammelid und sogenanntem Schwefelcyan) analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	12	35,8	35,7 —	36,8
Wasserstoff	3	1,5	1,7 —	1,8
Stickstoff	9	62,7	—	—

Das reine Mellan erhält man beim Erhitzen von Einfach-Mellanquecksilber, bis alles Quecksilber abdestillirt und das sich entwickelnde Gas zu $^3/_4$ von Kalilauge absorbirt wird.

Es ist ein hellgelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich ist. Von Kalilauge und von Salpetersäure wird es in der Wärme unter Zersetzung gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen (Liebig).

Das reine Mellan wurde nie analysirt; aus den angeführten Gründen schliefst man, dass es zusammengesetzt ist aus:

6 Aeq.	Kohlenstoff	450	39,13
4 „	Stickstoff	700	60,87
1 „	Mellan	1150	100,00

Verwandlungen des Mellans. 1) Durch Erhitzen für sich. Bei einer Temperatur, in welcher das grüne Bouteillenglas weich wird, zerfällt das Mellan in 3 Vol. reines Cyangas und 1 Vol. Stickstoffgas (Liebig). Aufserdem tritt hierbei Blausäure auf (Völkel). Das aus Ammelid oder Chlorcyanamid dargestellte rohe Mellan entwickelt beim Erhitzen einen Geruch nach Blausäure und Ammoniak; bis zu Ende zeigen sich aufserdem Nebel, welche sich zu einem gelben Beschlag verdichten (Laurent und Gerhardt).

2) Beim Erhitzen in trockenem Chlorgas giebt das Mellan einen weifsen, flüchtigen Stoff, welcher einen reizenden Geruch besitzt und die Augen heftig angreift.

[1]) Annalen der Pharm., Bd. X, S. 5.

3) Durch Salpetersäure. Kocht man Mellan mit concentrirter Salpetersäure, so löst es sich allmälig unter Aufbrausen auf, und aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von Cyanylsäure, meistens gemengt mit Cyanursäure, aus. In der Flüssigkeit bleibt salpetersaures Ammoniak gelöst. Die hierbei entstehende Cyanylsäure besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure, und wird durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure in letztere Säure verwandelt. Diese Zersetzung des Mellans wird durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan}} + 6HO + HO.NO_5 = \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanylsäure}} + NH_4O.NO_5$$

dargestellt. Da die Salpetersäure hiernach keinen Sauerstoff abgiebt, so ist es auffallend, dass sie nicht durch andere Säuren ersetzt werden kann; die stets stattfindende Gasentwickelung rührt von secundären Zersetzungen her.

4) Durch Kalilauge. Das rohe Mellan löst sich beim Kochen mit Kalilauge leicht unter Entwickelung von Ammoniak auf, und bei mehrmals wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser scheiden sich endlich bei gehöriger Concentration der Lösung Krystallnadeln von cyamelursaurem Kali (s. d. Art. im Suppl.) aus, zu welchen beim Erkalten die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Flüssigkeit enthält aufserdem Ammelid gelöst, welches durch Neutralisation der Mutterlauge mit Essigsäure gefällt werden kann (Henneberg).

Beim Schmelzen von Mellan mit Kalihydrat entweicht Ammoniak; der Rückstand besteht aus cyansaurem Kali.

$$\underbrace{C_6N_4}_{\text{Mellan}} + 3KO + 3HO = \underbrace{3(KO.C_2NO)}_{\text{cyansaures Kali.}} + NH_3.$$

Stkr.

Mellanverbindungen. Das freie Mellan vereinigt sich beim Erhitzen mit Kalium unter Feuerentwickelung zu Mellankalium; es treibt beim Erwärmen aus Jod-, Brom- und Schwefelcyankalium das Radical unter Bildung von Mellankalium aus. Die Verbindungen des Mellans mit den Alkalimetallen sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Weingeist, die mit den Erdmetallen lösen sich schwer in reinem, noch schwerer in salzhaltigem Wasser, und die Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich. Den in Wasser löslichen Mellanmetallen entziehen Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure das Metall und machen Mellanwasserstoffsäure frei, welche indessen eine gewisse Menge des Metalls hartnäckig zurückhält. Die Mellanmetalle nehmen, wenn sie aus wässeriger Lösung sich abscheiden, meistens Krystallwasser auf, welches sie zum Theil erst in Temperaturen über 100° verlieren. Man bereitet die unlöslichen Mellansalze meistens aus dem Kaliumsalz, dessen Darstellung in dem Folgenden beschrieben ist.

Mellanammonium wird aus Mellanbarium durch Zersetzung mit kohlensaurem Ammoniak in Lösung, und durch Abdampfen daraus in Krystallen erhalten, welche dem Mellankalium vollkommen gleichen. Das Salz enthält Wasser, welches bei erhöhter Temperatur entweicht; bei stärkerer Hitze entwickelt sich Ammoniak und der gelbe Rückstand liefert ähnliche Producte wie die Mellanwasserstoffsäure (Liebig).

Mellanbarium fällt auf Zusatz von Mellankalium zu Chlorba-

riumlösung als dicker weifser Niederschlag, der in vielem kochenden Wasser sich löst und beim Erkalten in durchsichtigen kurzen Krystallnadeln sich wieder abscheidet. Diese enthalten 6 Aeq. Wasser, wovon 5 Aeq. (20,9 Proc.) bei 130° entweichen.

Mellanblei ($Pb . C_6N_4 + 5HO$). Beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und Mellankalium fällt es als ein weifses Pulver nieder, welches durch Auskochen mit Wasser von anhängendem Kalisalz befreit wird. Getrocknet bildet es weifse, schwere Massen. Es verliert bei 100° 11,1 Proc. (3 Aeq.), und bei 120° im Ganzen 14,1 Proc. (4 Aeq.) Wasser. Erhitzt man es höher, so entwickelt sich Wasser, Ammoniak und Blausäure, später erscheint ein weifses Sublimat, wobei der Rückstand anfangs gelb, zuletzt rothbraun und mit Bleikörnern durchsäet ist (L. Gmelin [1]).

Mellancalcium wird durch doppelte Zersetzung als dicker, weifser Niederschlag erhalten, welcher leichter als das Strontiumsalz in Wasser löslich ist, und leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aequivalente Wasser, wovon 3 Aeq. (18,1 Proc.) bei 120° entweichen.

Mellankalium: $K . C_6N_4 + 5HO$. Es ist schon erwähnt worden, dass dieses Salz beim Erhitzen von Mellan mit Kalium wasserfrei erhalten wird; man beobachtet hierbei stets eine Entwickelung von Ammoniak, welche durch die Verunreinigungen des rohen Mellans bedingt ist. Auch beim Schmelzen von Mellan mit Jod- oder Bromkalium entsteht Mellankalium, sowie beim Glühen von Schwefelcyankalium mit Mellan, Melam, Schwefelcyaneisen, Schwefelcyankupfer oder Antimonchlorür.

Da dieses Salz gewöhnlich den Ausgangspunkt für die Darstellung der anderen Mellanverbindungen bildet, so soll die Bereitung desselben nach verschiedenen Methoden ausführlicher beschrieben werden.

1) Aus Schwefelcyankalium und rohem Mellan. Man bringt in einer tubulirten Retorte trockenes Schwefelcyankalium zum Schmelzen (am besten kleine Mengen über der Spirituslampe), und trägt unter Verstärkung des Feuers allmälig rohes Mellan (den durch Glühen von sogenanntem Schwefelcyan erhaltenen Rückstand) in kleinen Portionen ein. Bei jedesmaligem Zusatz beobachtet man eine starke Gasentwickelung, und neben freiem Schwefel zeigen sich Schwefelkohlenstoff und ammoniakalische Dämpfe. Hat man $1/3$ oder $1/4$ von dem Gewicht des angewandten Schwefelcyankaliums an rohem Mellan eingetragen, wodurch die Masse ziemlich dickflüssig geworden ist, so erhöht man die Temperatur so weit, dass die Masse sich in schwach glühendem ruhigen Fluss befindet, und erhält sie darin, so lange sich noch entzündliches, beim Verbrennen nach schwefeliger Säure riechendes Gas entwickelt, und bis in dem Gasgemenge Cyangas auftritt. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse bilden sich darin, bei einer weit über dem Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums liegenden Temperatur, eine Menge feiner, sternförmig gruppirter Krystallnadeln von Mellankalium. Nach vollständigem Erkalten wird die Masse mit siedendem Wasser übergossen, die Lösung abfiltrirt und nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, wobei zuweilen ein schleimiger Stoff (Schwefelmellanwasserstoffsäure?) in geringer Menge sich abscheidet, im Wasserbade concen-

[1]) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 252.

trirt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei von wasserhaltigem Mellankalium. Gefärbte Krystalle reinigt man am besten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure und etwas Thierkohle. Vor dem Erkalten wird die zugesetzte Essigsäure wieder mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Die Krystalle werden am besten mit Weingeist abgewaschen, und hierdurch zugleich das in der Mutterlauge noch gelöste Salz gefällt (Liebig [1]).

Bei dieser Darstellung scheidet das Mellan zuerst das Schwefelcyan ab, welches letztere wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellan zerfällt, wodurch eine neue Menge von Schwefelcyankalium zersetzt werden kann.

$$\underbrace{4(K.C_2NS_2)}_{\text{Schwefelcyankalium}} + \underbrace{3C_6N_4}_{\text{Mellan}} = \underbrace{4(K.C_6N_4)}_{\text{Mellankalium.}} + 2CS_2 + 4S.$$

2) Aus Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer. Statt bei der vorhergehenden Methode das rohe Mellan vorher für sich darzustellen, kann man auch zu 3 Theilen trockenem Schwefelcyankalium, welches in einem eisernen Gefäfs zum Schmelzen erhitzt ist, 2 Theile gut getrocknetes Halb-Schwefelcyankupfer (welches aus Schwefelcyankalium mit einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol gefällt und in einer offenen Schale bis zum Braunwerden erhitzt wurde) in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren bringen, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen, durch Entwickelung von Schwefelkohlenstoff veranlasst, entsteht, welcher sich sogleich entzündet. Zuletzt verstärkt man die Hitze, bis der Boden des Gefäfses rothglüht, und erhält diese Temperatur, so lange noch Schwefelkohlenstoff weggeht. Ist diese Entwickelung beendigt, so setzt man auf je 16 Unzen Schwefelcyankalium, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Unzen feingeriebenes und frisch geglühtes kohlensaures Kali zu, wodurch die dicke breiartige Masse dünnflüssiger wird, und eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure stattfindet. Sobald die Masse ruhig schmilzt, ist die Operation beendigt; nach dem Erkalten laugt man, wie bei dem ersten Verfahren, mit Wasser aus.

Es zersetzt sich bei diesem Verfahren das Schwefelcyankupfer in Mellan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelkupfer, und das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium, wie wenn es direct eingetragen worden wäre.

$$\underbrace{3(Cu_2.C_2NS_2)}_{\text{Halbschwefelcyankupfer}} + \underbrace{K.C_2NS_2}_{\text{Schwefelcyankalium}} = \underbrace{K.C_6N_4}_{\text{Mellankalium.}}$$
$$+ 2CS_2 + CuS + 2Cu_2S.$$

Da sowohl Schwefelcyankupfer (nach Liebig), als auch Schwefelcyankalium frei von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten werden kann, so ergiebt sich aus dieser Darstellungsweise auf das Bestimmteste, dass das beim Schmelzen entstandene Mellankalium keines von diesen Elementen enthält. Inwiefern der Zusatz von kohlensaurem Kali die Ausbeute an Mellankalium vermehren kann, lässt sich nach obiger Zersetzungsgleichung nicht erkennen. Uebrigens erhält man auch ohne Anwendung von kohlensaurem Kali reichliche Mengen von Mellankalium aus der geschmolzenen Masse.

3) Aus Blutlaugensalz mit Schwefel. Auf eine vortheil-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm., Bd. LXI, S. 262.

hafte Weise lässt sich Mellankalium durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Schwefel bereiten. Man vermischt 1 Theil geröstetes Blutlaugensalz mit $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefel und schmilzt beide in gelinder Hitze, bis alles Cyankalium des Ferrocyankaliums in Schwefelcyankalium verwandelt ist. Man verstärkt hierauf die Hitze und glüht bis die Entwickelung von Schwefelkohlenstoff aufhört, und das entweichende Gas mit der röthlichen Flamme des Cyans verbrennt. Auch soll es, nach Liebig, vortheilhaft seyn, 5 Proc. des angewandten Blutlaugensalzes an kohlensaurem Kali zuzusetzen, wodurch die steifgewordene Masse wieder in Fluss geräth.

Auf diese Weise erhielt Gmelin zuerst zufällig Mellankalium, Liebig beschrieb hierauf obige Methode.

Die Erklärung des Vorganges kommt mit der vorhergehenden überein, insofern anfangs Schwefelcyaneisen neben Schwefelcyankalium gebildet wird, welches erstere sich in der Glühhitze unter Freiwerden von Mellan ähnlich wie das Schwefelcyankupfer zersetzt. Das freiwerdende Mellan wirkt auf das Schwefelcyankalium auf die früher beschriebene Weise. Es bleibt hierbei eine bedeutende Menge von Schwefelcyankalium übrig, welche man durch Behandlung mit Weingeist von dem Mellankalium trennt und als Nebenproduct gewinnt. Folgende Gleichung stellt diese Zersetzung dar:

$$\underbrace{3\,(K_2\,Fe\,C_6\,N_3)}_{\text{Ferrocyankalium}} + 18\,S = \underbrace{K\,.\,C_6\,N_4}_{\text{Mellankalium}} + \underbrace{5\,(K\,.\,C_2\,N\,S_2)}_{\text{Schwefelcyankalium.}} + 2\,CS_2 + Fe_3\,S_4$$

Das Mellankalium stellt im glühend geschmolzenen Zustande eine gelbliche klare Flüssigkeit dar, welche beim Erkalten zu einer von sternförmig gruppirten Nadeln gebildeten Masse erstarrt, in deren Innerem sich mit Nadeln angefüllte Höhlungen bilden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Mellankalium in wasserhaltigen, weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche an der Luft bald verwittern und ihren Glanz verlieren. Es besitzt einen bittern Geschmack und neutrale Reaction. In Alkohol ist es unlöslich; die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Weingeist augenblicklich getrübt, und beim ruhigen Stehen scheiden sich Krystalle ab. Das aus wässeriger Lösung krystallisirte Mellankalium enthält 5 Aeq. Krystallwasser (25,4 Proc.), wovon $\frac{4}{5}$ bei 120°, und der Rest bei 150°, oder nach dem Schmelzen unter schwachem Aufblähen weggehen. In verschlossenen Gefäfsen über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt das Mellankalium Stickstoffgas und Cyangas, unter Hinterlassung von Cyankalium. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt sich das Mellankalium, und bildet dabei neben cyansaurem Kali noch ein schwerlösliches Kalisalz. Platingefäfse werden von schmelzendem Mellankalium stark angegriffen. Mit chlorsaurem Kali zusammen geschmolzen, verpufft es unter Feuererscheinung und bildet Chlorkalium, cyansaures Kali und ein aus Wasser in perlglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Von Salpeter wird es anfangs beim Zusammenschmelzen nicht zersetzt, allmälig aber in cyansaures Kali verwandelt. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Mellankalium, so entsteht ein weifser, schleimiger Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser nicht chlorfrei erhalten werden kann; derselbe löst sich in Ammoniak unter Gasentwickelung.

Die Zusammensetzung des trockenen Mellankaliums ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden (Liebig).
Kohlenstoff	6	27,4	25,7 — 26,1
Stickstoff	4	42,7	— —
Kalium	1	29,9	28,5
Wasserstoff	—		0,2 — 0,3
		100,0	

Die Formel $KO.C_6N_4HO$, welche Gerhardt und Laurent früher dem bei 180° getrockneten Mellankalium gegeben haben, wurde später von ihnen zurückgenommen; neuerdings schlägt Gerhardt [1]) die Formel $C_{12}N_9HK_2$ für das Mellankalium vor, welche mit den gefundenen Zahlen ziemlich gut übereinstimmt. Er erklärt die Entstehung des Mellankaliums aus Schwefelcyankalium und Mellan (welchem er die Formel $C_{12}H_3N_9$ beilegt) durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_3N_9}_{\text{Mellan}} + \underbrace{2(K.C_2NS_2)}_{\text{Schwefelcyankalium}} = \underbrace{C_{12}N_9HK_2}_{\text{Mellankalium}} + \underbrace{2(H.C_2NS_2)}_{\text{Schwefelcyanwasserstoffsäure.}}$$

Aufser diesem neutralen Mellankalium existirt noch ein anderes saures Salz, welches man erhält, wenn zu einer warmen Lösung von Mellankalium so lange Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln der Flüssigkeit nicht wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt die 22 Proc. Kalium haltende Verbindung in feinen Blättchen (Liebig).

Mellankupfer erhält man aus Mellankalium und Kupfervitriol als papageigrünen, in Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Es enthält 5 Aeq. Wasser (gefunden 23,9 Proc., berechnet 26,6 Proc.) wovon $^4/_5$ bei 120° unter Schwärzung des Salzes weggehen.

Mellanmagnesium. Eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia wird auf Zusatz von Mellankalium nicht sogleich getrübt; erst nach längerem Stehen scheidet sich Mellanmagnesium in feinen, weifsen, verfilzten Nadeln ab.

Mellannatrium krystallisirt in weifsen, seideartig glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Man stellt es am einfachsten durch Behandlung von Mellanbarium mit kohlensaurem Natron dar.

Einfach-Mellanquecksilber. Beim Vermischen kalter Lösungen von Sublimat und Mellankalium, scheidet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag ab; bei gelindem Erwärmen wird die Flüssigkeit unter Abscheidung eines feinen weifsen Pulvers milchig; der Niederschlag enthält aufser Quecksilber auch Kali. Mischt man beide Lösungen kochend zusammen, so bleibt die Flüssigkeit einen Augenblick ganz klar und trübt sich beim Erkalten unter Abscheidung eines kalifreien Niederschlags.

Halb-Mellanquecksilber. Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul geben mit Mellankalium dicke flockige Niederschläge, welche beim Glühen Blausäure entwickeln, und daher Mellanwasserstoffsäure beigemengt enthalten, die durch die freie Säure der Lösung niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird beim Trocknen grau und giebt beim Erhitzen metallisches Quecksilber ab, wobei er sich wahrscheinlich in die vorhergehende Verbindung verwandelt.

[1]) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent, 1851, p. 104.

Mellansilber: $Ag.C_6N_4$. Mellankalium giebt mit Silberlösung einen weifsen, gallertartigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 120° wasserfrei ist. Die Zusammensetzung desselben ist:

	Aeq.	Berechnet.	Gefunden. Liebig.		Gerhardt und Laurent.	
Kohlenstoff	6	18,0	17,0 —	18,4	17,0 —	17,8
Stickstoff	4	28,0	—	—	—	—
Silber	1	54,0	53,0	—	52,2	—
Wasserstoff	—	—	0,2 —	0,3	0,4 —	0,5
		100,0				

Mellanstrontium wird wie Mellanbarium erhalten, und ist leichter als dieses löslich. Die siedende Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei.

Mellanwasserstoffsäure (Hydromellan). Auf Zusatz von Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure zu der verdünnten Lösung der Mellanmetalle scheiden sich weifse Flocken aus; bei gröfserer Concentration der Lösung verdickt sich dieselbe zu einem weifsen Brei von Mellanwasserstoffsäure. Der Niederschlag enthält indessen viel Kalium und ist richtiger als ein saures Mellansalz zu betrachten. Zersetzt man in heifsem Wasser vertheiltes Mellankupfer oder Mellanblei durch Schwefelwasserstoff, und verdampft das Filtrat, so erhält man fast kaliumfreie Mellanwasserstoffsäure in weifsen, undurchsichtigen Häuten (L. Gmelin). Die durch Säuren gefällte Mellanwasserstoffsäure ist in trockenem Zustande weifs, wie Kreide abfärbend, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in heifsem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, Aether und Oelen. Sie röthet Lackmus und gehört zu den stärkeren Säuren, insofern als sie mehrere organische Säuren aus ihren Kalisalzen austreibt. Sie löst sich mit Leichtigkeit in essigsaurem Kali und entwickelt aus trockenem Jodkalium beim Erhitzen Jod und Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen für sich giebt sie anfangs Stickstoff und Blausäure aus, später wird sie gelb und entwickelt Cyangas. Kocht man Mellanwasserstoffsäure mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure einige Stunden lang, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten sich nicht trübt und Ammoniaksalze und andere Stoffe gelöst enthält (Liebig). Die Mellanwasserstoffsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte; Zusatz von Wasser macht die Lösung milchig, es scheidet sich aber nur wenig ab (Gmelin).

In Betreff der Zusammensetzung der Mellanwasserstoffsäure weichen die Angaben der verschiedenen Chemiker bedeutend von einander ab. Liebig veröffentlichte keine Analyse der Mellanwasserstoffsäure, weil es ihm nicht gelang, dieselbe frei von Kalium darzustellen. Die durch Salpetersäure gefällte Mellanwasserstoffsäure liefs beim Verbrennen 17 Proc. Cyankalium zurück, und ist daher ein saures Kaliumsalz nach der Formel $K.C_6N_4 + 2(H.C_6N_4)$ zusammengesetzt. Liebig erhielt beim Verbrennen der bei 100° getrockneten Mellanwasserstoffsäure auf 100 Theile Kohlensäure 9,6 bis 7,3 Thle. Wasser (nach einer früheren Angabe 19,6 bis 27,3 Thle.). Nach der Formel $H.C_6N_4$ müsste man auf 100 Thle. Kohlensäure 6,8 Thle. Wasser erhalten. Laurent und Gerhardt fanden in der aus reinem Mellankalium gefällten Säure 33,0 Proc. Kohlenstoff und 1,3 Proc. Wasserstoff. Diese

bei 180° getrocknete Säure verlor etwa 15 — 16 Proc. Wasser, als sie höher erhitzt wurde. Diese Angaben lassen sich mit der Zusammensetzung der übrigen Mellanverbindungen nicht in Uebereinstimmung bringen.

Wässerige Lösungen des Mellankaliums fällen Alaunerde- und Titanoxydsalze weifs, Chromoxydsalze bläulichweifs, Wismuth-, Zink- und Kadmiumsalze weifs, Eisenoxydsalze dunkelgelb, Eisenoxydulsalze weifs, etwas grünlich, Kobaltsalze blass rosenroth, Nickelsalze bläulichweifs, Kupferoxydulsalze citronengelb, Chlorgold gelbweifs, Platinchlorid braungelb. *Stkr.*

Mellanwasserstoffsäure s. Mellanverbindungen.

Mellit s. Honigstein.

Mellithsäure[1]) (Honigsteinsäure), Säure im Honigstein (s. d.). Von Klaproth entdeckt, besonders von Wöhler näher untersucht. Bis jetzt nicht künstlich darstellbar.

Formel der krystallisirten Säure $HO . C_4O_3$ (Wöhler); in dem Blei und Silbersalz C_4O_3 (Liebig und Wöhler). — Atomgewicht = 712,5.

Die Mellithsäure unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Bernsteinsäure nur durch 2 Aeq. Wasserstoff, doch hat es bis jetzt nicht glücken wollen, aus letzterer jene hervorzubringen.

Aus dem Honigstein ist die vollkommen reine Mellithsäure nur auf umständliche Weise zu erhalten: Das gepulverte Mineral wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gekocht, von dem Ungelösten — Thonerde mit etwas Mellithsäure — filtrirt und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks anhaltend gekocht. Das mellithsaure Ammoniak verliert beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und das saure Salz löst dann wieder etwas Thonerde auf. Um diese zu entfernen, muss die vom kohlensauren Ammoniak befreite Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak versetzt und von der gefällten Thonerde filtrirt werden, dann lässt man das Salz anschiefsen und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak. Es sind besondere Vorrichtsmaafsregeln nöthig, um aus diesem Salze ein anderes ammoniakfreies Salz zu bereiten, das sich zur Darstellung der krystallisirten Säure eignet. Die Auflösung des mellithsauren Ammoniaks kann man entweder tropfenweise in einen Ueberschuss einer siedend heifsen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen lassen und den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure zersetzen, oder man muss das mellithsaure Ammoniak mit überschüssigem Baryt kochen und das Barytsalz mit Schwefelsäure digeriren (Erdmann u. Marchand), oder endlich die Ammoniakverbindung mit essigsaurem Bleioxyd fällen, den ammoniakhaltigen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzen, die saure abfiltrirte Flüssigkeit wieder mit essigsaurem Bleioxyd fällen und abermals durch Schwefelwasserstoff zerlegen; wiederholt man diese

Literatur. [1]) Crell's chem. Ann. 1800, Bd. I, S. 1. — Ann. der Physik, Bd. VII, S. 325, Bd. LII, S. 600. Bd. XVIII, S. 161. — Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 252. Bd. LXVI, S. 46. Journal f. prakt. Chemie Bd. XLIII, S. 129. Bd. LII, S. 432.

Operation noch einmal, so ist die abgeschiedene Flüssigkeit vollkommen frei von Ammoniak (Erdmann u. Marchand). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Mellithsäure dampft man zur Krystallisation ab, und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt erst aus ganz concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen Krystallnadeln verwebten, seideglänzenden Masse. Die Krystalle enthalten 1 At. basisches Wasser, welches bei 200° noch nicht entweicht. Sie sind luftbeständig, schmecken stark sauer, schmelzen beim Erhitzen und verbrennen an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefäfse erhitzt wird sie zersetzt, der gröfste Theil sublimirt als Pyromellithsäure. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Mellithsäure Säuren gegenüber. Kalte, concentrirte Schwefelsäure verändert sie nicht, von kochender wird sie gelöst; die Schwefelsäure kann ganz abgedampft werden und lässt sie unverändert zurück. Selbst von kochender rauchender Salpetersäure wird die Mellithsäure weder aufgelöst noch angegriffen. — Durch Kochen mit Alkohol wird sie in eine neue, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure verwandelt (wahrscheinlich Aethermellithsäure, s. d. Supplement). *Lp.*

Mellithsaure Salze. Nur die mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser; man stellt sie am besten durch Zusammenbringen der reinen Säure mit der passenden Menge Basis dar, die unlöslichen durch doppelte Zersetzung eines mellithsauren Alkalis mit einem löslichen Salze der andern Basis, wobei man sich zu erinnern hat, dass der Niederschlag fast immer alkalihaltig ausfällt. Erhitzt man die mellithsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so destillirt mit der Schwefelsäure Pyromellithsäure über, während ein schwefelsaures Salz zurückbleibt.

Mellithsaures Ammoniumoxyd, neutrales. Durch Kochen des Honigsteins mit kohlensaurem Ammoniak zu erhalten (vergl. Mellithsäure). Unter Umständen, die noch nicht bekannt sind, kann es in zwei nicht von einander ableitbaren Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems krystallisiren, welches seinen Grund entweder in einem Dimorphismus der Substanz, oder in einem verschiedenen Wassergehalte hat. Beide Arten halten sich, so lange sie in der Flüssigkeit sind, vollkommen glänzend und durchsichtig; die eine, von der Zusammensetzung $NH_4O . C_4O_3 + 3HO$, kann, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, aus der Mutterlauge genommen werden, nach kürzerer oder längerer Zeit wird sie jedoch auch milchweifs, welches mit einem Verluste an Wasser — wahrscheinlich 1 Aeq. — verbunden ist; die andere verliert sogleich, selbst auf feuchtem Fliefspapiere oder in einem verschlossenen Glasröhrchen, ihre Durchsichtigkeit. — Beide reagiren schwach sauer. Beim Verdampfen verliert die Lösung Ammoniak und das entstehende saure Salz ist viel leichter löslich; aus seiner concentrirten Lösung scheidet sich bei Zusatz von concentrirtem Ammoniak fein krystallinisches neutrales Salz ab. Erhitzt man das Salz bis 150°, so verliert es viel Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige Körper: saures euchronsaures Ammonium-

oxyd und Paramid (s. Euchronsäure und Paramid). In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter. — Zweifach mellithsaures Ammoniumoxyd entsteht durch Behandeln von Paramid mit Wasser von 200°. — Dreifach mellithsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . 3C_4O_3 + 6HO$, bildet sich, wenn man Euchronsäure mit Wasser bis 200° erhitzt. Auch durch Fällen von Kupfervitriol mit neutralem mellithsauren Ammoniak, Auswaschen des Niederschlags und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man es nach Abdampfen der sauren Flüssigkeit in Krystallen, welche dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören.

Mellithsaures Aethyloxyd ist bis jetzt nur in Verbindung mit mellithsaurem Baryt als äthermellithsaurer Baryt bekannt (s. Aethermellithsäure, Supplement).

Mellithsaurer Baryt. Er scheidet sich bei doppelter Zersetzung als eine dicke gallertförmige Masse aus, die jedoch zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnter Lösung wird er in feinen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen bildet er eine fast silberglänzende, blättrige Masse. Dieses Salz enthält 1 Aeq. Wasser, welches erst bei ungefähr 330° weggeht.

Mellithsaures Bleioxyd: $PbO . C_4O_3$, entsteht durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit reiner Mellithsäure. Schneeweifses, schweres Pulver, das hartnäckig etwas hygroskopisches Wasser zurückhält.

Mellithsaures Kali, neutrales: $KO . C_4O_3 + 3HO$, ist ein leicht verwitterndes Salz. Es ist isomorph mit der einen Form des neutralen Ammoniaksalzes. — Anderthalbmellithsaures Kali: $2KO . 3C_4O_3 + 9HO$. Es wird als feines Krystallpulver gefällt, wenn man zur concentrirten Auflösung des neutralen Salzes freie Mellithsäure fügt; in heifsem Wasser wieder aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten in perlmutterglänzenden breiten Krystallen. — Zweifach mellithsaures Kali: $KO . 2C_4O_3 + 5HO$, wird durch Hinzufügen einer so grofsen Menge freier Mellithsäure zum neutralen Salze, als dieses schon enthält, dargestellt. Es bildet grofse durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen mit Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser und wird milchweifs, ohne zu zerfallen; das letzte Atom Wasser geht erst bei Zerstörung der Säure fort.

Zweifach mellithsaures Kali mit salpetersaurem Kali: $KO . NO_5 + 4(KO . 2C_4O_3) + 10HO$. Es entsteht immer als weifser krystallinischer Niederschlag, wenn die concentrirte Lösung einer der vorhergehenden Kaliverbindungen mit Salpetersäure versetzt wird. Man erwärmt die Flüssigkeit wieder und lässt es dann durch langsames Erkalten krystallisiren. Die Form ist ein unsymmetrisches, sechsseitiges Prisma, an den Enden mit Zuschärfungen versehen, die auf zwei Flächen des Prismas aufgesetzt sind. Bei 150° verliert es 6 Aeq. Wasser, die übrigen 4 Aeq. gehen erst bei Zerstörung des Salzes fort; stärker erhitzt bläht es sich stark auf und verglimmt auch bei Luftabschluss.

Mellithsaures Kupferoxyd. Fällt man ein Kupfersalz mit mellithsaurem Kali oder Ammoniak, so wird der Niederschlag kali- oder ammoniakhaltig. — Neutrales: $CuO . C_4O_3 + 4HO$. Auf Zusatz von Mellithsäure zu einer kochenden Lösung von essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen unter Verlust

von Säure krystallinisch wird. Lufttrocken hat er die angeführte Zusammensetzung. — Anderthalb mellithsaures Kupferoxyd: $2CuO . 3C_4O_3 + 12HO$. Essigsaures Kupferoxyd und Mellithsäure werden kalt vermischt. Bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit bildet sich eine dicke, hellblaue Gallerte, woraus sich beim Stehen kleine Krystallpünktchen absondern, die allmälig zu messbaren Krystallen anwachsen. Erhitzt man mellithsaures Kupferoxyd in einer Retorte, so sublimiren gelbliche Nadeln in Blättern und ein ölartiger Körper geht über. In heissem Wasser löst sich der gröfste Theil, es bleibt ein dem verdickten fetten Oele ähnlicher Körper von widrigem Geruch zurück, und beim Erkalten der heifsen Lösung scheiden sich gelbe Krystalle ab, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie sind fast geruchlos, schmelzbar, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich. Aus einem Pfunde des Kupfersalzes bekommt man nur etwa 0,5 Gr. dieses Körpers.

Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $(3CuO + NH_4O) . 4C_4O_3 + 3HO$. Es entsteht durch Fällen von neutralem mellithsauren Ammoniak mit Kupfervitriol. Der Niederschlag ist hellblau und voluminös, verwandelt sich aber beim Auswaschen in mikroskopische Krystalle. Bei 120° wird er grünlichblau und verliert Wasser mit Spuren von Ammoniak, er hat dann die oben angeführte Zusammensetzung. In Ammoniak löst er sich leicht und beim Verdampfen desselben schiefsen dunkelblaue, rhomboëdrische Krystalle an, die an der Luft Ammoniak verlieren und schnell grün werden.

Mellithsaure Magnesia. Beim Sättigen der Mellithsäure mit frisch gefällter kohlensaurer Magnesia scheiden sich ölige Tropfen ab von der Zusammensetzung $MgO . C_4O_3 + 7HO$. Erwärmt man die Flüssigkeit, so werden die Tropfen trübe und verlieren 1 Aeq. Wasser; sie erstarren nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse, die in kaltem und heifsem Wasser schwer löslich ist; aus der Lösung setzen sich beim Verdunsten concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab. Auf Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung wird diese trübe, und nach einigen Stunden setzen sich kleine vierseitige Prismen daraus ab, die 7 Aeq. Wasser enthalten; wird mehr Alkohol hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit noch nach acht Tagen trübe, von kleinen, mikroscopischen Nadeln, die darin suspendirt bleiben und deren Zusammensetzung $MgO . C_4O_3 + 6HO$ ist. Bei 100° verlieren diese Salze 4 Aeq. Wasser, bei 150° das mit 7 Aeq. Wasser 2 Aeq., das andere nur 1 Aeq., das letzte Aequivalent entweicht erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz zersetzt wird. (Karmrodt.)

Mellithsaures Manganoxydul: $MnO . C_4O_3 + 6HO$. Mellithsäure wird mit frisch gefälltem kohlensauren Manganoxydul gesättigt. Die klare Flüssigkeit wird beim Erwärmen trübe, von einem sich ausscheidenden weifsen Pulver, das unter dem Mikroskop aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehend erscheint. In kaltem Wasser ist es leichter löslich als in heifsem. (Karmrodt.)

Mellithsaures Natron. Das Salz kann mit zweierlei Wassergehalt krystallisirt erhalten werden; $NaO . C_4O_3 + 6HO$ schiefst beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in grofsen, stark gestreiften und unregelmäfsigen Krystallen an, die sich durch einen schwachen Perl-

mutterglanz auszeichnen; $NaO . C_4O_3 + 4HO$ krystallisirt in breiten, dünnen Nadeln aus einer warmen, concentrirten Lösung.

Mellithsaures Nickeloxyd: $NiO . C_4O_3 + 8HO$. Wird erhalten durch Sättigen von Mellithsäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Nickeloxyd in der Wärme. In dem Maafse als die Säure neutralisirt wird, scheidet sich eine grüne, ölige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird; man reinigt sie durch Auskneten unter Wasser. Allmälig wird sie hart und krystallinisch, und bekleidet sich an der Oberfläche mit sehr kleinen Krystallblättchen. In Wasser ist sie schwer löslich, sehr leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100° verliert sie 4 Aeq., bis 180° noch 3 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent kann aber nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden. — $NiO . C_4O_3 + 3HO$. Aus der Flüssigkeit, aus welcher sich das vorige Salz ausgeschieden hat, setzt sich dieses beim Verdunsten in Form kleiner rhombischer Prismen ab. In Wasser und Säuren ist es viel leichter löslich als jenes. (Karmrodt.)

Mellithsaures Silberoxyd: $AgO . C_4O_3$. Mellithsaures Ammoniak wird tropfenweise in einen Ueberschuss einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fallen gelassen. Mischt man die kalten Lösungen, so enthält der Niederschlag immer etwas Ammoniak. Auch freie Mellithsäure fällt essigsaures oder salpetersaures Silberoxyd. Es ist ein krystallinisch glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop in farblosen, quadratischen, gewöhnlich an den Ecken abgestumpften Tafeln erscheint. Eine Spur Wasser wird hartnäckig noch bei 140° zurückgehalten, aber viel weniger als 1 At. ausmachen würde; stärker erhitzt verpufft es schwach.

Mellithsaures Silberoxyd-Kali wird erhalten, wenn eine durch Salpetersäure etwas saure Lösung von mellithsaurem Kali mit Silberlösung vermischt wird. Nach einiger Zeit setzen sich aus der klar gebliebenen Flüssigkeit kleine sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche ab. Sie sind durchsichtig, stark glänzend, verlieren beim Erhitzen erst Wasser, werden undurchsichtig und blähen sich darauf plötzlich mit einer Art Verpuffung zu einer langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlensaurem Kali besteht.

Mellithsaure Thonerde: $Al_2O_3 . 3C_4O_3 + 18HO$. Bildet den Honigstein (s. d.). Von derselben Form und Zusammensetzung bekommt man dieselbe, wenn man Thonerde, welche Mellithsäure enthält, in Salpetersäure auflöst und die durch Abdampfen concentrirte Lösung lange stehen lässt. — Alaunlösung giebt, mit mellithsaurem Ammoniak vermischt, einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der mehr Wasser und weniger Thonerde enthält. *Lp.*

Melon, syn. mit Mellan.

Melonwasserstoffsäure, syn. mit Mellanwasserstoffsäure.

Menakan, Menakanit, Menak-Eisenstein, Menakerz, sind Benennungen für Titaneisen (s. d.) und Titanit (s. d.), welche von einem der Fundorte dieser Mineralien — Menakan in Cornwallis — entnommen sind. *Th. S.*

Mendipit, Basisches Chlorblei, Bleierz von Mendip, ist ein Mineral von der Zusammensetzung Pb Cl + 2 Pb O, welches in Krystallen (rhombischen Säulen) und krystallinischen Massen in den Mendiphügeln bei Churchill in Sommersetshire gefunden wird. *Th. S.*

Mengit (nach dem Mineralienhändler Menge) sind zwei Mineralien benannt worden, deren gewöhnlichere Namen Ilmenit (s. Titaneisen) und Monagit sind. *Th. S.*

Menilith s. Opal.

Menispermin [1]) ist ein den Alkaloiden ähnlicher Körper, welcher sich nebst Paramenispermin und einer gelben alkaloidischen Materie in der Schale der Kokkelskörner (*Menispermum Cocculus*) findet. Formel: $C_{18}\,H_{12}\,N\,O_2$.

Zur Darstellung desselben nimmt man entweder die Schale allein, oder verfährt, da sie schwer von dem Innern zu trennen ist, auf folgende Weise: Die Kokkelskörner werden zerstampft und in der Siedhitze mit Alkohol von 0,833 specif. Gew. ausgezogen. Den Alkohol destillirt man ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt heifs. Aus dem Filtrat schiefst ein anderer Bestandtheil der Kokkelskörner, das Pikrotoxin an, wenn man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit einigen Tropfen Säure vermischt. Dasjenige, was vom heifsen Wasser nicht aufgenommen wurde, extrahirt man mit einer sehr verdünnten Säure und schlägt den Auszug mit Ammoniak nieder. Der braune Niederschlag wird mit Wasser, welches ein wenig Essigsäure enthält, behandelt. Dabei bleibt eine schwarzbraune Materie ungelöst. Die Auflösung fällt man wieder mit Alkali. Der Niederschlag wird allmälig körnig. Durch Schütteln mit etwas kaltem Alkohol befreit man ihn von der gelben basischen Substanz, welche vielleicht ein Gemisch von Menispermin mit andern fremdartigen Materien ist, und extrahirt dann mit Aether, bei dessen Verdunstung des Menispermin zurückbleibt. Das nicht in Aether Lösliche ist Paramenispermin. Das Menispermin ist weifs, undurchsichtig, dem Cyanquecksilber ähnlich, und krystallisirt in vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Es hat keinen Geschmack und scheint auch keine bedeutende Wirkung auf den thierischen Organismus zu üben. Bei + 120° schmilzt es, in höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Wasser wird es nicht gelöst, wohl aber von Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und schiefst aus diesen Auflösungen in Krystallen an. Concentrirte Salpetersäure bildet damit neben Oxalsäure eine gelbe Substanz. Mit Swefelsäure giebt das Menispermin ohne Zersetzung eine krystallinische Verbindung, welche bei + 165° schmilzt, in höherer Temperatur aber unter Zersetzung Schwefelwasserstoff entwickelt.

Das Paramenispermin ist nach den Analysen von Pelletier und Couerbe mit dem Menispermin isomerisch. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis, und bildet dabei, besonders auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefäfswänden, sternförmig strahlige Gruppirungen. Es schmilzt etwa bei + 250° und läfst sich in einer unten zugeschmolzenen Röhre vollständig sublimiren. Die

[1]) Pellétier u. Couerbe, Annal. de chim. et de phys., [2] T. LIV, p. 178.

Dämpfe bilden beim Abkühlen einen schneeartigen Niederschlag. In Wasser ist das Paramenispermin wenig löslich, ebenso in Aether, aber in absolutem Alkohol löfst es sich um so leichter, je wärmer derselbe ist. Von verdünnten Säuren wird es zwar aufgelöst, aber diese werden dadurch nicht neutralisirt. Concentrirte Mineralsäuren zeigen bei + 14⁰ nur wenig Wirkung auf das Paramenispermin, in der Hitze zersetzen sie es in verschiedene Produkte. *Wp.*

Menispermsäure ist eine problematische Säure, welche Boullay in den Kokkelskörnern (von *Menispermum Cocculus*) gefunden haben will, die aber nach ihm weder von Casaseca noch von Pelletier dargestellt werden konnte. Sie soll sich aus der alkoholischen Mutterlauge, woraus das Pikrotoxin durch Krystallisation abgeschieden worden, durch Verdunstung gewinnen lassen und einen krystallinischen Körper darstellen, der geschmacklos ist, Lackmus röthet, sich in Wasser wenig löst und mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen giebt. *Wp.*

Mennige s. Bleioxyd-Sesquioxyd. Bd. I, S. 826.

Menschenfett s. Fette.

Menstruum, von *mensis*, Monat; ist eine Bezeichnung für jede Flüssigkeit, die als Auflösungs- oder Extractionsmittel dient. Der Name rührt daher, dass man früher solche Flüssigkeiten sehr lange, etwa einen Monat lang, einwirken liefs. *Wp.*

Mensur werden die von den Apothekern vielfach benutzten Gefäfse von Zinn, Porcellan oder Glas genannt, in welchen durch Striche in verschiedener Höhe und beigesetzte Zahlen die Mengen von Flüssigkeiten zu erkennen sind, welche sie, bis zu einem bestimmten Punkte angefüllt, enthalten. Auf gläsernen Mensuren oder Maafsgläsern werden die Striche und Zahlen am besten auf der Aufsenfläche eingeschliffen oder eingeätzt, in Porcellanmensuren pflegt man die Striche einzubrennen, in Zinnmensuren gravirte man früher meistens die Striche und Zahlen. Die dadurch entstehenden Vertiefungen sind aber schwer zu reinigen. Deshalb werden dieselben jetzt meist vertieft in die Form geschnitten, worin das Gefäfs gegossen wird, treten daher auf diesem selbst erhaben hervor. *V.*

Menthen. Formel: $C_{20}H_{18}$ (Walter [1]). Dieser Körper ist von Walter aus dem Pfeffermünzölstearopten $= C_{20}H_{20}O_2$, welches sich besonders aus amerikanischen Pfeffermünzöl bei längerer Aufbewahrung freiwillig absetzt, in der Art dargestellt, dass er dasselbe in einer tubulirten Retorte schmelzen liefs und dann kleine Portionen wasserfreier Phosphorsäure hinzufügte, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Das Ganze, bestehend aus zwei Schichten, wovon die obere blutroth und

[1]) Compt. rend. 1838, No. 15. Annal. de Chimie et de Physique 1839, Septbr., p. 83—109.

leicht beweglich, die untere aber dunkel und dicklich war, wurde destillirt und das Destillat noch zweimal über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt. Vergleicht man die obigen Formeln, so ergiebt sich, dass die Bildung des Menthens auf der Wegnahme von 2 At. Wasser aus dem Stearopten durch die Phosphorsäure beruht. Doch ist der Bildungsprocess vielleicht nicht so einfach, da der Rückstand immer glänzend schwarz gefärbt ist.

Das Menthen ist eine farblose, klare Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und Geschmack. Es siedet bei + 163°. Specif. Gewicht bei + 21° = 0,851. Von Alkohol, Aether, Terpentinöl und Holzgeist wird es aufgelöst, nicht aber von Wasser. Kalium zeigt keine Wirkung darauf, auch kalte Schwefelsäure nicht. Mit Salzsäure färbt sich das Menthen in der Kälte gelb, in der Hitze roth. Brom giebt damit eine violettrothe Verbindung, Jod färbt es roth. Leitet man längere Zeit Chlorgas durch Menthen, so färbt es sich unter Entwickelung von Salzsäure gelb, wird dickflüssig und schwerer als Wasser. Nachdem das Product mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden, hat es die Zusammensetzung $C_{20}\,H_{15}\,Cl_5$. Es sind folglich in demselben 5 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Zwei andere Chlorverbindungen erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pfeffermünzstearopten. Eine davon entspricht der Formel $C_{20}\,H_{18}\,Cl$, die andere der Formel $C_{20}\,H_{17}\,Cl$. Salpetersäure oxydirt das Menthen, doch gelingt es nicht, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Walter bekam bei längerer Einwirkung der Salpetersäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}\,H_9\,O_9$.

Das Menthen bildet sich auch, wenn Pfeffermünzstearopten mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt wird. Der Destillationsrückstand enthält vielleicht Menthenschwefelsäure, doch gelang es Walter nicht, diese rein darzustellen. *Wp.*

Menyanthin ist ein von Brandes aus dem Biberklee (*Menyanthes trifoliata*) dargestellter Bitterstoff. Er bereitete denselben auf folgende Weise: Das zerschnittene Kraut wurde mit rectificirtem Weingeist ausgezogen und der Weingeist durch Destillation gröfstentheils wieder gewonnen. Es hatte sich dabei eine harzige Masse ausgeschieden. Nachdem diese durch Filtriren entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Hefe in Gährung versetzt, um einen Zuckergehalt zu zerstören und dann auf jedes Pfund des angewandten Krautes mit 2 Unzen Bleioxydhydrat digerirt. Sie nahm dadurch eine hellgelbe Farbe an. Man filtrirte, entfernte aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und liefs in gelinder Wärme verdampfen. Es blieb ein dunkles Extract zurück, welches wiederholt mit Alkohol von 98 Proc. digerirt, eine stark bittere Tinctur gab, die, mit Thierkohle möglichst entfärbt, schwach schillerte. Im Vacuum verdampft hinterliefs sie das Menyanthin als eine zähe, hygroskopische, an der Oberfläche körnige, aber nicht krystallinische, gelbliche Substanz, welche stark bitter schmeckte, in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich war. Durch Erwärmung wurde dies Menyanthin leicht braun und nahm einen andern Geschmack an. Durch Wiederauflösen in 2 — 3 Thln. kaltem Wasser, Filtriren

und Verdunsten liefs sich noch eine wenig bräunliche, ölig fettige Substanz daraus abscheiden. *Wp.*

Mephitische Luft nennt man Luft, die entweder wegen Beimengung erstickender Gasarten, z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd oder wegen Mangels an Sauerstoff zum Athmen untauglich ist. *Wp.*

Mercaptan s. Aethylsulfhydrat. Suppl.

Mercaptide, **Mercaptum** s. Aethylsulfidsalze. Suppl.

Mercurius nannten ehedem die Alchemisten alles Flüchtige. So hiefs das Quecksilber *Mercurius communis*, der Alkohol *Mercurius vegetabilis*. Gegenwärtig ist diese Benennung nur noch für das Quecksilber gebräuchlich. *Wp.*

Mercurius dulcis, syn. mit Calomel, s. d. Bd. II, S. 24 und Supplement.

Mercurius cinereus Blackii, Black's grauer Quecksilberniederschlag, ist ein Gemenge von kohlensaurem Quecksilberoxydul mit *Mercurius solubilis Hahnemanni* (vergl. d. Art.), welches durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Ammoniak erhalten wird.

Das Präparat wurde zuerst von dem englischen Chemiker Black dargestellt. Es ist hellgrau, geruchlos und schmeckt metallisch. *Wp.*

Mercurius cinereus Moscati. *Mercurius solubilis* der Schweden, *Moscati's*, grauer Quecksilberniederschlag, zuerst von dem Mailändischen Arzte Moscati dargestellt. Formel: Hg_2O.

Dies Präparat ist nichts anderes als Quecksilberoxydul. Es wird gewonnen, indem man fein zertheiltes Quecksilberchlorür mit kalter Aetzkali- oder Natronlauge längere Zeit schüttelt, den Niederschlag auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Jede Wärme ist zu vermeiden.

Dabei tauscht das Quecksilberchlorür sein Chlor gegen den Sauerstoff des Kalis aus, welches mit dem Chlor desselben verbunden als Chlorkalium in Auflösung bleibt. Dasselbe Präparat erhält man auch durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kalilauge.

Es stellt ein schwarzes Pulver dar, welches zuweilen einen Stich ins Olivengrüne hat und dann nach Einigen Oxyd enthält, nach Andern dennoch reines Oxydul ist. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen wird es röthlich, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt, wird dann dunkler und verflüchtigt sich ohne Rückstand, wobei es gänzlich in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt. *Wp.*

Mercurius cinereus Saunderi, Saunder's grauer Quecksilberniederschlag, ein jetzt fast in Vergessenheit gerathenes Prä-

parat, wurde von Dr. Saunder durch Schütteln des fein zertheilten Quecksilberchlorürs mit Ammoniak und nachheriges Auswaschen dargestellt.

Früher hielt man diesen Körper für eine Verbindung von Quecksilberchlorür, Quecksilberoxydul und Salmiak; Kane hat aber gezeigt, dass der *Mercurius cinereus Saunderi* eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberamidür ist nach der Formel:

$$Hg_2\,Cl + Hg_2\,N\,H_2.$$

Die Zersetzung des Quecksilberchlorürs würde demnach so vor sich gehen, dass das Chlor von der Hälfte desselben mit dem dritten Wasserstoffatome eines Theils Ammoniaks Salzsäure bildet. Diese verbindet sich mit unzersetztem Ammoniak zu Salmiak, während das aus dem Ammoniak entstandene Amid mit dem aus dem Quecksilberchlorür reducirten Quecksilber zu Quecksilberamidür und dieses mit der zweiten unzersetzten Hälfte des Quecksilberchlorürs zu der fraglichen Verbindung zusammentritt.

Das Präparat stellt ein im feuchten Zustande ganz schwarzes Pulver dar, welches beim Trocknen grau, beim Anfeuchten aber wieder schwarz wird. Es verändert sich nicht an der Luft und verträgt eine Wärme von 180° Fht. ohne Veränderung. Beim Erhitzen giebt es eine Spur Wasser, viel Stickstoff und Ammoniak, dann sublimirt Calomel mit metallischem Quecksilber. Kali entwickelt zwar Ammoniak aus demselben, aber nicht vollständig. *Wp.*

Mercurius phosphoratus Fuchsii ist ein jetzt nicht mehr gebräuchliches Quecksilberpräparat, welches durch Niederschläge einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure mit phosphorsaurem Natron dargestellt wurde. Je nach Beschaffenheit der Auflösung musste der Niederschlag, welcher ein weifses krystallinisches Pulver ist, phosphorsaures Quecksilberoxydul und phosphorsaures Quecksilberoxyd, oder nur eines dieser Salze enthalten. *Wp.*

Mercurius praecipitatus albus; *Hydrargyrum amidato-bichloratum*, *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, *Hydrargyrum praecipitatum album*, *Mercurius cosmeticus*, *Calx hydrargyri alba*, *Lac merculiale*; weifser Präcipitat, salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, ist ein pharmaceutisches Quecksilberpräparat, zu dessen Bereitung sich in den verschiedenen Pharmacopöen vornehmlich zwei von einander abweichende Vorschriften finden.

Die neueste Preufsische Pharmacopöe (6. Aufl.) und einige andere lassen den weifsen Präcipitat auf folgende Weise darstellen: Eine mit heifsem Wasser bereitete Auflösung von Quecksilberchlorid wird nach dem Erkalten mit Aetzammoniak gefällt, so dass letzteres etwas vorwaltet und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Der Niederschlag wird auf ein dichtes angefeuchtetes Leinen gebracht, einige Mal mit kleinen Portionen kalten Wassers gewaschen und dann entweder gepresst oder mit einem Porcellanspathel in kleinen Häufchen auf vielfach zusammengelegtes Druckpapier gebracht und so ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Man kann auch die Sublimatlösung zu dem Ammoniak giefsen und erhält alsdann ein Präparat von richtiger Beschaffenheit, dies ist aber nicht der Fall, wenn man nicht den Sublimat in der Flüssigkeit durch eine hinreichende Menge Ammoniak völlig zersetzt,

oder wenn man eine heifse Sublimatlösung zu dem Ammoniak hinzugiefst.

Das Auswaschen darf nicht mit heifsem Wasser geschehen, auch nicht zu lange fortgesetzt werden, weil der Niederschlag dadurch eine theilweise Zersetzung erleidet und gelblich wird.

Das Verfahren, welches die Hannoversche und ältere Preufsische Pharmacopoe, so wie einige andere zur Darstellung des weifsen Präcipitats vorschreiben, ist dieses: Eine Auflösung von gleichen Theilen Sublimat und Salmiak (das sogenannte Alembrothsalz) in 12 Thln. heifsen Wassers wird so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, als noch ein weifser Niederschlag entsteht. Es entwickelt sich dabei Kohlensäure unter Brausen, besonders gegen das Ende der Präcipitation. Das Sammeln und Trocknen des Niederschlags geschieht wie oben.

Auch hier darf das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Präparat dadurch zersetzt und gelblich wird, auch muss man sich bei dem Fällen vor einem zu grofsen Ueberschuss des kohlensauren Natrons hüten, indem davon der Niederschlag ebenfalls eine gelbe Farbe annimmt. Dagegen darf man ohne Nachtheil nur halb so viel Salmiak anwenden, als vorgeschrieben ist.

Krug hat gezeigt, dass man nach dieser Vorschrift fast nie seines Ziels gewiss seyn kann. Nicht nur, dass die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlags ausübt, sondern dasjenige, was zuerst niederfällt, ist auch verschieden von dem, was sich späterhin noch ausscheidet. Jenes enthält bedeutend mehr Quecksilber, als dieses.

Duflos hat vorgeschlagen, statt des kohlensauren Natrons kohlensaures Ammoniak zur Fällung anzuwenden und ist der Meinung, dass dadurch das Präparat gleichförmiger erhalten werde. Diess hat sich jedoch nach Krug's Versuchen nicht bestätigt.

Dem kohlensauren Natron bei der Präcipitation Aetznatron oder Aetzkali zu substituiren, ist ebenfalls nicht statthaft. Man erhält dadurch, nach Kane, ein in seiner Zusammensetzung ganz abweichendes Präparat.

Es giebt noch andere Vorschriften zur Darstellung des weifsen Präcipitats. Winckler z. B. lässt ein Gemisch von gleichen Theilen Sublimat und Chlornatrium mit Aetzammoniak niederschlagen. Auch soll man, nach ihm, feingeriebenes Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung digeriren und dann das entstandene graue Oxychlorid so lange mit Aetzammoniak in Berührung lassen, bis es weifs geworden ist. Diese Vorschriften, auch wenn man gewiss wäre, dabei ein gleichförmiges und dem nach den vorhin angegebenen Methoden gleiches Präparat zu erhalten, leiden an einer unpraktischen Weitläufigkeit.

Das aus Sublimat mit Aetzammoniak dargestellte Präparat stellt nach dem Trocknen weifse zusammenhängende, etwas klingende Massen dar, die sich leicht zerreiben lassen und nichts Krystallinisches zeigen. Es schmeckt widerlich scharf metallisch und wirkt wie alle Quecksilberpräparate giftig. In Weingeist ist es unlöslich, mit Wasser gekocht wird es gelb. In dem Wasser ist Salmiak aufgelöst und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. In Salpetersäure löst es sich ohne Entwickelung rother Dämpfe leicht auf. Auch in Salzsäure ist es löslich. Aetzende Alkalien entwickeln daraus im Kochen Ammoniak, ohne jedoch eine vollständige Zersetzung zu bewirken, und hinterlassen einen gelben

Rückstand. Jodkalium giebt mit dem weifsen Präcipitat Quecksilberjodid, Ammoniak und freies Kali; Schwefelbaryum zersetzt ihn unter Bildung von Schwefelquecksilber, Ammoniak und Aetzbaryt. In einer unten zu geschmolzenen Röhre erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen, und entwickelt dabei Stickstoff und Ammoniak. Im kältern Theile der Röhre setzt sich ein Sublimat von Quecksilberchlorür an, meist etwas geschwärzt durch die Einwirkung des Ammoniaks.

Diese angeführten Reactionen dienen zur Prüfung für die richtige Beschaffenheit des Präparats.

Der aus Sublimat und Salmiaklösung mit kohlensaurem Natron gefällte weifse Präcipitat verhält sich im Ganzen eben so, doch mit dem Unterschiede, dass er bei seiner Verflüchtigung erst schmilzt und daher zum Unterschiede auch wohl schmelzbarer weifser Präcipitat genannt wird. Diese Schmelzbarkeit soll, nach Mohr, von einem Gehalte an Salmiak herrühren. Durch einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salmiak lässt sich der unschmelzbare Präcipitat in schmelzbaren verwandeln und umgekehrt: wird der schmelzbare lange ausgewaschen, so verliert er seine Schmelzbarkeit zugleich mit der Entfernung des anhängenden Salmiaks.

Die Angaben über die Zusammensetzung des weifsen Präcipitats, so wie die Ansichten über seine Bildung sind sehr verschieden. Mitscherlich betrachtete ihn als eine Verbindung von Salmiak mit Quecksilberoxyd nach der Formel: $\mathrm{NH_4Cl + 2HgO}$, und erklärte seine Entstehung so: 2 Aeq. Quecksilberchlorid geben mit 2 Aeq. Ammoniak unter Zersetzung von 2 Aeq. Wasser: 2 Aeq. Quecksilberoxyd und 2 Aeq. Salmiak. Von dem letzteren bleibt 1 Aeq. in Auflösung, das andere bildet in Verbindung mit den 2 Aeq. Quecksilberoxyd den weifsen Präcipitat. Arbeitet man nach der zweiten Methode, indem man Sublimat und Salmiak mit kohlensaurem Natron zersetzt, so entsteht aus ersterem durch das Natron Quecksilberoxyd und Chlornatrium, während die Kohlensäure frei wird. Das Quecksilberoxyd verbindet sich alsdann mit einem Theil des vorhandenen Salmiaks und schlägt sich nieder.

Duflos hat für den schmelzbaren weifsen Präcipitat die Formel: $\mathrm{2HgCl + HgO + NH_4Cl}$ aufgestellt. Hiernach würde das kohlensaure Natron bei der Bildung des Präcipitats das Quecksilberchlorid nur theilweise in Quecksilberoxyd verwandeln und ein Quecksilberoxychlorid bilden, welches sich dann mit Salmiak verbände. Krug und Vahle haben, gestützt auf die Zersetzungserscheinungen beim Erhitzen des weifsen Präcipitats die Formel von Duflos verworfen und eine andere: $\mathrm{(HgCl + NH_4Cl) + (HgCl + HgNH_2)}$ dafür aufgestellt. Darnach wäre er eine Verbindung von Chlorquecksilber, Chlorammonium mit Chlorquecksilber-Quecksilberamid. Noch andere Formeln sind gegeben worden, wobei man jedoch nicht immer denselben Körper zur Analyse gehabt zu haben scheint. Inzwischen haben die Untersuchungen von Kane und Ullgren über die Natur des unschmelzbaren weifsen Präcipitats Aufklärung gegeben. Diesen Chemikern zufolge kann man denselben betrachten als eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid nach folgender Formel:

$$\mathrm{HgCl + HgNH_2}$$

und der Vorgang bei seiner Bildung ist dieser: 2 Aeq. Quecksilberchlorid zerlegen sich mit 2 Aeq. Ammoniak. Von letzterem giebt 1 Aeq. soviel Wasserstoff an 1 Aeq. Quecksilberchlorid, dass dieses reducirt und Salzsäure gebildet wird, welche sich mit dem zweiten Aeq. Ammoniak zu

Salmiak verbindet und als solcher aufgelöst bleibt. Das aus dem Quecksilberchlorid reducirte Quecksilber verbindet sich mit dem Körper, der durch Verlust eines Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak entstanden ist und bildet Quecksilberamid. Dieses endlich tritt mit dem zweiten, unzersetzt gebliebenen Aeq. Quecksilberchlorid zusammen und bildet damit den fraglichen Niederschlag.

Die von den obengenannten Chemikern angestellten Versuche lassen über den Hergang wohl keinen Zweifel. Enthielte das weifse Präcipitat Quecksilberoxyd oder Sauerstoff, so müsste es, wenn man dasselbe in einem Strome von Salzsäuregas erhitzte, Wasser oder flüssige Salzsäure geben, enthält es aber Quecksilberamid, so wird dies nicht eintreten. Nach Ullgren verwandelt es sich wirklich durch Salzsäuregas unter Einfluss der Wärme in einen geschmolzenen, durchsichtigen Körper, der aus Salmiak und Quecksilberchlorid besteht, von Wasser oder flüssiger Salzsäure kommt aber nichts zum Vorschein.

Schwerer war es, zu beweisen, dass Stickstoff und Wasserstoff in dem Präparate nicht als Ammoniak $= NH_3$, sondern als Amid $= NH_2$ enthalten sey. Indess wenn auch die Analyse hierüber keinen bestimmten Aufschluss zu geben vermochte, so liefs es sich doch aus dem Verhalten des Präparats in der Hitze und zu andern Körpern darthun. Wenn man nämlich weifses Präcipitat mit Aetzkali kocht, so entwickelt sich zwar, wie schon angegeben, Ammoniak, aber Stickstoff und Wasserstoff werden in dieser Form durch das Alkali nicht völlig, sondern etwa nur zur Hälfte ausgetrieben und der ausgewaschene gelbe Rückstand giebt nach dem Trocknen in der Hitze Ammoniak, Stickgas und ein Sublimat von Quecksilberchlorür und Quecksilber. Das Ammoniak ist demnach nicht fertig im weifsen Präcipitat vorhanden, sondern bildet sich erst nach und nach unter Einfluss der Wärme, des Wassers und Kalis.

Ferner: kocht man weifses Präcipitat mit Wasser, so verwandelt er sich in ein kanariengelbes Pulver, das Wasser enthält Salmiak, und mit den Dämpfen desselben entweicht Ammoniak. Jener gelbe Körper enthält Quecksilberoxyd, eine Chlor- und eine Amidverbindung. In dem Maafse, wie das erstere durch Zersetzung des Wassers entsteht, tritt der Wasserstoff desselben an das Amid und bildet Ammoniak.

Beim Erhitzen bis zur Zersetzung giebt das weifse Präcipitat ein Sublimat von Quecksilberchlorür und ein Gasgemenge von 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Ammoniakgas.

$$3(Hg\,Cl + Hg\,NH_2) = 3\,Hg_2\,Cl + 2\,NH_3 + N.$$

Wären Stickstoff und Wasserstoff nicht als Amid, sondern als Ammoniak im weifsen Präcipitat enthalten, so hätte sich nur letzteres, nicht aber zugleich Stickgas entwickeln können.

Endlich dient auch dies zum Beweise: bei der Bereitung des weifsen Präcipitats enthält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Enthält derselbe nun aber keinen Sauerstoff, so kann der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure nicht von zersetztem Wasser herrühren, sondern er kann allein von dem andern wasserstoffhaltigen Körper, dem Ammoniak, genommen seyn.

Alles diess bestätigt es, dass das weifse Präcipitat eine Amidverbindung ist, doch bleibt es immer noch ungewiss, ob die Formel desselben, wie sie von Kane gegeben ist, auch richtig die Gruppirung der Atome in demselben ausdrückt. Abstrahirt man von der gewohnten Weise, die unorganischen Verbindungen als binäre anzusehen, so würden

sich die Zersetzungserscheinungen des weifsen Präcipitats auch nach einer andern Formel ($Hg_2 \text{Cl} NH_2$) ebensogut erklären lassen.[1])

Es ist eben schon darauf hingewiesen, dass das aus Alembrothsalz dargestellte weifse Präcipitat in der Hitze ein etwas anderes Verhalten zeigt. Ogleich dies nun wahrscheinlich von einem Gehalte an Salmiak herrührt, so fehlen doch darüber noch bestätigende Versuche und man kann die beiden Präparate vorläufig wohl noch nicht als identisch ansehen. Zieht man in Betracht, dass, nach Krug's Erfahrungen, das aus Alembrothsalz mit kohlensaurem Natron dargestellte weifse Präcipitat sehr oft eine ungleiche Zusammensetzung hat, hingegen das unschmelzbare nach der gegebenen Vorschrift stets constant ausfällt, so ist die Darstellung aus Sublimat und Ammoniak gewiss vorzuziehen. Ohnehin hat sie den Vortheil gröfserer Wohlfeilheit.

Das weifse Präcipitat wird nur äufserlich in Salben gegen Flechte und andere Hautausschläge angewendet. *Wp.*

Mercurius praecipitatus ruber; *Oxydum hydrargyricum*; rothes Quecksilberpräcipitat, Quecksilberoxyd. (Vergl. dieses.) Formel: HgO.

Dies innerlich und äufserlich angewendete Arzneimittel wurde ehemals dargestellt, indem man metallisches Quecksilber in gläsernen Kolben mit langen, dünnen, auch wohl an der Spitze gekrümmten Hälsen auf dem Sandbade wochenlang in einer Temperatur erhielt, wobei es eben zum Sieden kommt. Es oxydirt sich dabei allmälig durch den Sauerstoff der Luft zu einem morgenrothen Körper von schuppig krystallinischem Ansehen, welcher zerrieben den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, d. h. ohne Beihülfe eines Fällungsmittels erzeugt, führte. Es kam hierbei ganz besonders auf Einhaltung der richtigen Temperatur an, denn der Punkt, bei welchem sich das Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber zersetzt, liegt nicht weit von dem, wo sich diese Elemente verbinden. Aus diesem Grunde und weil das Verfahren sehr zeitraubend ist, auch viel Brennmaterial erfordert, hat man dasselbe fast überall aufgegeben, statt dessen giebt die Preufsische Pharmacopöe (6. Aufl.) folgende Vorschrift zur Bereitung des Quecksilberoxyds:

Ein Pfund reines Quecksilber wird in einem gläsernen Kolben mit anderthalb Pfund Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. unter Beihülfe von Wärme aufgelöst. Dann giefst man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale mit weitem Boden und dampft zur Trockenheit ab. Die zurückbleibende Masse wird zu Pulver zerrieben und unter öfterem Umrühren mit einem Pistill so lange erhitzt, bis sich keine salpetrigsauren Dämpfe mehr entwickeln und das erkaltete Pulver gelbroth erscheint. Statt des Kolbens kann auch eine Retorte genommen und in derselben die Flüssigkeit sowohl zur Trockenheit gebracht, als auch die trockene Masse gebrannt werden.

Will man Salpetersäure ersparen, so ist es zweckmäfsig, die Vorschrift der *Pharmacopoea universalis* zu befolgen. Darnach wird das Quecksilber in einer Porcellanschale nach und nach mit so viel Salpetersäure behandelt, als zur Lösung desselben erforderlich ist. Man unterstützt die Reaction durch Wärme und bedeckt die Schale während desselben

[1]) Annal. der Chemie und Physik, Bd. XLII, S. 385. — Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XVIII, S. 135 u. 288.

mit einem umgekehrten Trichter oder mit dem abgesprengten Boden eines schadhaft gewordenen Kolbens, die convexe Seite desselben nach unten gekehrt. Nach beendigter Auflösung nimmt man die Bedeckung der Schale fort und bringt den Inhalt derselben durch rasches Abdampfen zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird nun mit noch einmal so viel Quecksilber sorgfältig gemischt, als aufgelöst war, und das Gemisch in der Porcellanschale selbst oder in einem emaillirten eisernen Gefäfse über freiem Feuer unter öfterem Umrühren so lange gebrannt, bis es in der Hitze eine schwarzrothe Farbe angenommen, die Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen aufgehört hat und eine übergedeckte Schale sich aufserhalb mit einem Anflug von Quecksilberkügelchen bedeckt.

Zum arzneilichen Gebrauche muss das Präparat nun noch fein gerieben und, um einen etwaigen Rückhalt an Salpetersäure zu entfernen, mit etwas kohlensaurem Natron digerirt werden, wonach man gehörig auswäscht und in gelinder Wärme austrocknet.

Der Vorgang bei der Bereitung des Quecksilberoxyds ist dieser: wenn Salpetersäure in der Wärme auf Quecksilber einwirkt, so tritt 1 Aeq. derselben unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas 3 Aeq. Sauerstoff an 3 Aeq. Quecksilber ab und bildet 3 Aeq. Quecksilberoxyd, welche sich mit 3 Aeq. unzersetzter Salpetersäure zu salpetersaurem Quecksilberoxyd verbinden. Wird dieses Salz eingetrocknet und erhitzt, so entweicht die Salpetersäure, indem sie sich gleichzeitig zersetzt, und die Base desselben bleibt als rothes Quecksilberoxyd zurük. Anders verhält es sich, wenn entweder bei der Auflösung des Quecksilbers in der Säure keine Wärme angewandt ist, oder wenn man dem salpetersauren Quecksilberoxyd vor dem Erhitzen noch einmal so viel Quecksilber zugesetzt hat, als es schon enthält. Im ersten Falle entsteht dann nämlich salpetersaures Quecksilberoxydul. 1 Aeq. Salpetersäure tritt unter Entwickelung von Stickstoffoxyd 3 Aeq. Sauerstoff an 6 Aeq. Quecksilber ab und bildet damit 3 Aeq. Quecksilberoxydul, welche dann mit 3 Aeq. Salpetersäure sich zu einem Oxydulsalze vereinigen. Eine Mischung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilber, wie sie die *Pharmacopoea universalis* vorschreibt, kann man auch als salpetersaures Quecksilberoxydul betrachten. Wird nun salpetersaures Quecksilberoxydul oder eine solche Mischung erhitzt, so entweicht die Salpetersäure ebenfalls, aber sie tritt zuvor noch so viel Sauerstoff an das mit ihr verbundene Quecksilberoxydul oder an das blofs beigemengte metallische Quecksilber ab, dass dies dadurch in Quecksilberoxyd verwandelt wird und als solches zurückbleibt.

Das Quecksilberoxyd, wie es der Handel darbietet, hat eine verschiedenes Ansehen. Aus einem feinkörnigen Salze dargestellt, bildet es schöne, lebhaft rothe, glänzende Schuppen, welche mehr oder weniger krustenartig zusammenhängen; ein zerriebenes Salz hingegen giebt ein mattes ziegelrothes Pulver. Durch Zerreiben nimmt das Quecksilberoxyd in jedem Falle eine hellpomeranzen gelbe Farbe an. Beim Erhitzen verändert sich dieselbe, sie wird immer dunkler und geht durch Zinnoberroth beinahe ins Schwarze über. Beim Erkalten kommt das frühere Gelb wieder zum Vorschein. Es schmeckt etwas metallisch und gehört zu den heftigsten Giften. Am Lichte wird es theilweise zersetzt und in Oxydul verwandelt. Diess geschieht auch unter Wasser. In der Hitze verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, indem es gleichzeitig in seine Bestandtheile zerfällt. Etwaige Beimischungen von

Mennige, Ziegelmehl oder Eisenoxyd lassen sich hierdurch leicht entdecken, indem diese einen feuerbeständigen Rückstand bilden. In Wasser ist das Quecksilberoxyd ein wenig löslich. Die Auflösung bläut geröthetes Lackmuspapier und wird von Schwefelammonium braun gefärbt. Ammoniak verbindet sich mit Quecksilberoxyd zu einem gelblichen Körper, welcher, nach Kane, aus Quecksilberoxyd und Quecksilberamid nebst Wasser besteht $= 2HgO + Hg.NH_2 + 6HO$. Von kohlensaurem Ammoniak wird es theils aufgelöst, theils in ein weifses Pulver verwandelt. Essigsaures Ammoniak und Salmiak lösen das Quecksilberoxyd ebenfalls auf, wenn sie damit digerirt werden. Die Flüssigkeit reagirt alsdann alkalisch. Chlorcalcium und Chlormagnesium werden bei Digestion mit Quecksilberoxyd ersteres theilweise, letzteres gänzlich in Oxyd verwandelt, während das Quecksilber als Chlorid in Auflösung geht. Mit Eiweifs verbindet sich das Quecksilberoxyd, wenn es damit zusammengerieben und gelinde erwärmt wird; mit Fett oder harziger Substanzen gemischt, erleidet es nach einiger Zeit eine theilweise Reduction. Das Gemisch verliert seine rothe Farbe und wird grau. *Wp.*

Mercurius solubilis Hahnemanni, *Hydrargyrum Oxydulatum nigrum, Nitras ammonicus cum oxydo hydrargyrico*; basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak, Hahnemann's lösliches Quecksilber, heifst ein seit 1786 von Hahnemann in den Arzneischatz gebrachtes Präparat, dessen Darstellung seitdem mancherlei Veränderungen unterworfen gewesen ist. Eine bestimmte Formel lässt sich dafür nicht aufstellen.

Die Vorschrift der Preufsischen Pharmakopoe (6. Aufl.) zur Bereitung der *Merc. solub.* ist folgende: 9 Unzen 2 Drachmen frisch bereitete Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (vergl. den Art. salpetersaures Quecksilberoxydul) werden mit 2 Pfd. Wasser verdünnt. Dann tröpfle man unter beständigem Umrühren eine halbe Unze Aetzammoniakflüssigkeit (specif. Gew. 0,96) hinzu, die zuvor mit 4 Unzen destillirtem Wasser verdünnt ist. Der Niederschlag werde sogleich abfiltrirt, auf dem Filter mit 5 Unzen Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier gepresst und an einem dunkeln Orte ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Er sey rein schwarz.

Hiervon weichen die *Pharmacopoea universalis* und *Hannoverana* nicht viel ab, nur gestattet letztere das Trocknen in gelinder Wärme und giebt als Kennzeichen der Güte des Präparats Folgendes an: es soll vollkommen schwarz seyn, ohne eingemischte Quecksilberkügelchen, beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigen und in heifser Essigsäure sich mit Hinterlassung von Quecksilberkugeln auflösen.

Andere Pharmakopöen sind in ihren Vorschriften weniger genau, indem z. B. die Menge des Ammoniaks nicht festgestellt, sondern dem Ermessen des Arbeiters überlassen wird, ob ihm der dadurch entstehende Niederschlag noch die erforderlichen Eigenschaften zu haben scheint.

Duflos hat vorgeschlagen, die salpetersaure Quecksilberoxydullösung in einen nach Dzondi's Vorschrift bereiteten *Liq. ammonii spirituosus*, der noch mit Weingeist verdünnt ist, zu giefsen, bis die Flüssigkeit anfängt ein wenig sauer zu reagiren. Das Präparat soll durch den Weingeist an Haltbarkeit gewinnen.

Welche Reactionen bei der Bereitung des *Merc. solub.* zwischen dem salpetersauren Quecksilberoxydul und dem Ammoniak stattfinden

und wie der Niederschlag constituirt ist, darüber ist man keineswegs im Reinen. Nach Mitscherlich besteht der Niederschlag aus 2 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. Salpetersäure und 3 Aeq. Quecksilberoxydul, und seine Entstehung beruht darauf, dass das Ammoniak mit der Säure des salpetersauren Quecksilberoxyduls salpetersaures Ammoniak bildet und das Quecksilberoxydul ausscheidet. Letzteres verbindet sich alsdann wieder mit einem Theile des salpetersauren Ammoniaks und fällt in dieser Verbindung nieder. Enthält die Lösung des Quecksilbersalzes zu viel freie Säure oder ist sie nicht frei von Oxydgehalt (in diesem Falle wird das Quecksilber durch Kochsalz oder Salzsäure nicht vollständig ausgefällt), so entsteht weifses salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches, sich dem zuerst entstehenden schwarzen Niederschlage beimischend, demselben eine graue Farbe ertheilt. Dasselbe tritt ein, wenn der Salmiakgeist zu plötzlich, ohne Umrühren der Quecksilberlösung zugesetzt, oder wenn die alkalische Flüssigkeit zu lange mit dem Niederschlage in Berührung gelassen wird. Das Quecksilberoxydul wird dadurch veranlasst, sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zu zerlegen, welches letztere mit dem salpetersauren Ammoniak in Verbindung tritt und die Entstehung eines grauen Niederschlages bedingt. Vielleicht bildet sich in diesem Falle auch ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul (Soubeiran), und es findet demnach hier eine zweifache Verunreinigung statt. Noch mehr metallisches Quecksilber kommt in den Niederschlag, wenn die Quecksilberlösung salpetrige Säure enthält, indem sich dann die salpetrige Säure auf Kosten des Oxyduls zu Salpetersäure oxydirt und das Metall ausscheidet.

Nimmt man die Präcipitation fractionsweise vor, so enthält der zuerst entstehende Niederschlag 82,27—82,39 Proc. Quecksilber, der folgende grauschwarze 84,49, der dann entstehende dunkelgraue 86,7, der letzte graue 88,97 Proc. Mitscherlich fand 85,57, die von ihm aufgestellte Formel fordert 86,46 Proc. Da nun der richtige *Merc. solub.* nur der erste Niederschlag mit dem geringsten Quecksilbergehalt ist, so hat man in allen Analysen einen Ueberschuss an Quecksilber anzunehmen, und die Formel $NH_3, NO_5 + 2Hg_2O$, welche 82,29 Quecksilber verlangt, würde der obigen vorzuziehen seyn.

Lefort hat gezeigt, dass schon ein geringes Schwanken der Temperatur bei der Darstellung des Präparats oder nur längeres Auswaschen Einfluss auf die Zusammensetzung desselben hat. Ein Präparat bei 0° 8mal ausgewaschen, enthielt 83,42, 12mal gewaschen 89,47 Proc. Quecksilber. Bei + 25° resp. 8 und 12mal gewaschen, enthielt es 84,94 und 91,11 Proc. Quecksilber.

Seitdem Kane gezeigt hat, dass das weifse Präcipitat, aus Sublimat mit Salmiakgeist dargestellt, eine Amidverbindung enthält, haben sich auch die Ansichten über die Constitution des *Merc. solub.* geändert. Nach Wittstein ist der Vorgang bei seiner Darstellung wesentlich folgender: kommt Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Berührung, so geht die eine Hälfte des ersteren in Ammoniumoxyd über, indem der dazu nöthige Wasserstoff von der andern Hälfte des Ammoniaks, der Sauerstoff aber von dem Quecksilberoxydul genommen wird. Das Ammoniumoxyd verbindet sich alsdann mit der Salpetersäure, welche an das reducirte Quecksilber gebunden war, zu salpetersaurem Ammoniumoxyd, das in Auflösung bleibt, das reducirte Queck-

silber tritt mit dem aus dem Ammoniak durch Wasserstoffverlust gebildeten Amid zusammen und stellt Quecksilberamidür dar, welches letztere mit der andern Hälfte des nicht zersetzten salpetersauren Quecksilberoxyduls sich vereinigt und den fraglichen schwarzen Niederschlag bildet.

$$2(Hg_2O \,.\, NO_5) + 2NH_3 = NH_4O \,.\, NO_5 + \underbrace{(Hg_2O \,.\, NO_5 + Hg_2 \,.\, NH_2)}_{\text{Mercurius solubilis.}}$$

Bei der Präcipitation darf nur so viel Ammoniak angewandt werden, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, indem sonst das in gröſserer Menge sich bildende salpetersaure Ammoniak auf den schwarzen Niederschlag zersetzend einwirkt. Es hat nämlich groſse Neigung, sich mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einem leicht löslichen weiſsen Doppelsalze zu verbinden und veranlasst daher zunächst den schwarzen Niederschlag, in metallisches Quecksilber und in eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberamidid, welche weiſs aussieht, zu zerfallen.

$$(Hg_2O \,.\, NO_5 + Hg_2 \,.\, NH_2) = 2\,Hg + (HgO \,.\, NO_5 + Hg \,.\, NH_2)$$

Alsdann zerlegt sich ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen salpetersauren Ammoniumoxyds mit dieser weiſsen Verbindung in freies Ammoniak, welches entweicht und in salpetersaures Quecksilberoxyd:

$$(HgO \,.\, NO_5 + Hg \,.\, NH_2) + NH_4O \,.\, NO_5 = 2NH_3 + 2HgO \,.\, NO_5.$$

Das salpetersaure Quecksilberoxyd vereinigt sich hierauf mit 2 andern Aequiv. salpetersaurem Ammoniak in der Flüssigkeit zu einer leicht löslichen Doppelverbindung. — Uebergieſst man den schwarzen Niederschlag gleich nach seiner Bildung mit concentrirtem Ammoniak und erwärmt etwas, so löst er sich bis auf etwas metallisches Quecksilber ganz auf. Bei verdünntem Ammoniak und wenn während des Präcipitirens gehörig gerührt wird, tritt eine solche Zersetzung nicht so energisch ein, doch lässt sie sich nicht gänzlich verhindern; der Niederschlag enthält also auſser dem Hauptbestandtheile, dem salpetersauren Quecksilberoxydul-Quecksilberamidür, selbst wenn er noch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die weiſse Verbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Quecksilberamidid beigemengt, von jenem jedoch verhältnissmäſsig mehr, da dieses schon zum Theil durch das salpetersaure Ammoniak aufgelöst worden ist.

Ob diese Erklärung in allen Stücken richtig sey, steht dahin, es sind wenigstens keine Versuche bekannt, welche sie durchgehends bestätigten.

Der *Merc. solub.* ist ein zartes sammetschwarzes, geschmackloses Pulver, welches bei längerer Aufbewahrung öfters einen Stich ins Olivengrüne bekommt und dann Quecksilberoxyd enthält. Im Wasser ist er unlöslich. Wird er mit Wasser in der flachen Hand gerieben, so entstehen häufig Quecksilberkugeln. In der Hitze verflüchtigt er sich ohne Rückstand. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte werden verschieden angegeben. Nach Geiger entwickelt sich Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak, nach Wittstein hingegen sind die Zersetzungsproducte Wasser, Stickstoffoxyd und Quecksilber:

$$(Hg_2O \,.\, NO_5 + Hg_2 \,.\, NH_2) = 2HO + 2NO_2 + 4Hg.$$

Hiernach sollte, wenn die Erhitzung in einer Glasröhre stattgefunden, das Sublimat grau aussehen; weil aber das sich entwickelnde

Stickstoffoxyd an der Luft sogleich in salpetrige Säure übergeht, so wird das Quecksilber davon zum Theil in Oxyd verwandelt und bildet einen röthlichgelben Beschlag. Lackmuspapier wird von den Dämpfen stark geröthet.

Von verdünnter Salpetersäure wird der *Merc. solub.* mit Hinterlassung eines weifsen Pulvers aufgelöst, welches aber beim längeren Sieden mit der Säure endlich auch ganz verschwindet. Nur wenn bei der Fällung zu viel Ammoniak angewendet ist, bleibt ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

In heifser Essigsäure ist der *Merc. solub.* gleichfalls auflöslich, nach Einigen mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber, nach Andern ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus demselben Salpetersäure; Kalilauge, damit gekocht, entwickelt nur schwierig Ammoniak; erhitzt man aber den *Merc. solub.* mit Kalihydrat, so tritt unverkennbar eine Ammoniakentwickelung ein. Diese schwierige Ausscheidung des Ammoniaks scheint die Ansicht zu bestätigen, dass das Präparat das Ammoniak nicht fertig gebildet, sondern in einer Amidverbindung enthält.

Aus den verschiedenen Angaben über den *Merc. solub.* erhellt, dass er ein sehr variabeles Präparat ist. *Wp.*

Mercurius violaceus. Diesen Namen führt eine jetzt wenig mehr gebrauchte Quecksilberverbindung, welche vom gewöhnlichen Zinnober wohl nur durch die violette Farbe verschieden ist. Man erhält sie nach der Pariser Pharmakopoe folgendermaafsen: 4 Thle. Schwefelblumen werden geschmolzen, dann mischt man nach und nach 6 Thle. Quecksilber und 4 Thle. Salmiak hinein, pulvert die erkaltete Masse und sublimirt sie in einem Kolben. Der obere weifse Anflug (Salmiak) wird beseitigt, das untere schwere Sublimat noch dreimal sublimirt. Der obere Theil desselben ist gewöhnlich leicht und gelb, der untere schwer und violett. Letzterer, nachdem er fein präparirt und Weingeist darüber abgebrannt ist, stellt den *Merc. violaceus* dar.

Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn fertiger *Aethiops mineralis* eine Zeitlang fast bis zum Sublimiren erhitzt oder wenn Zinnober sehr langsam sublimirt wird. *Wp.*

Mercurius vitae war eine andere Benennung für das Algarothpulver (vergl. d. Art.). *Wp.*

Mercurius vivus heifst das Quecksilber wegen seiner Beweglichkeit. *Wp.*

Mergel, ein natürlich vorkommendes, dichtes oder erdiges Gemenge von Thon und kohlensaurem Kalk, welches mitunter auch Sand (Sandmergel) und andere zufällige Beimengungen enthält. Man unterscheidet Kalkmergel (mit höchstens 20 Proc. Thon) und Thonmergel. Mergelschichten treten als untergeordnete Einlagerungen in mehreren der Flötz- und neueren Formationen auf. Nach der Formation, zu welcher sie gehören, nennt man sie Kreidemergel, Leiasmergel, Keupermergel u. s. w. Man bedient sich des Mergels zum Düngen der Felder, wobei derselbe sowohl durch seinen Kalk-, als auch durch einen geringen Alkali-Gehalt wirksam ist; ferner zur Fabrikation von Cäment (s. d.)

und Mörtel und zur Herstellung der Heerde in den Treiböfen (s. Abtreiben). — Ein stänglig oder kegelförmig-schalig abgesonderter Mergel ist unter dem Namen Tuttenmergel oder Tuttenkalk bekannt. *Th. S.*

Mergelschiefer nennt man einen Mergel mit schieferiger Structur. Durch beigemengtes Bitumen wird er zum bituminösen Mergelschiefer. Findet sich häufig in der Flötzformation. *Th. S.*

Mergelstein nennt man mitunter den dichten (verhärteten) Mergel, im Gegensatze zum erdigen Mergel (Mergelerde). *Th. S.*

Mergeltuff s. **Tuff**.

Mesaconsäure. Zersetzungsproduct der Citraconsäure; von Gottlieb[1]) endeckt.

Formel: $2HO . C_{10}H_4O_6$.

Sie entsteht neben Oxalsäure und einigen anderen, nicht näher untersuchten Producten aus der Citraconsäure, wenn eine verdünnte Lösung derselben mit etwa dem sechsten Theile mäfsig concentrirter Salpetersäure eine viertel bis halbe Stunde lang bis nahe zum Kochen erhitzt wird. Es findet dabei eine schwache Gasentwickelung statt, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich der gröfste Theil der Säure in weifsen, undeutlich krystallinischen Massen ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge lässt sich noch mehr davon gewinnen; zuletzt krystallisirt Oxalsäure.

Wird eine gesättigte Lösung von Citraconsäure mit Salpetersäure von 1,47 specif. Gew. erwärmt, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung, die sich zuweilen bis zur explosionsartig raschen Gasentwickelung steigert. Die mit der Citraconsäure isomere Itaconsäure liefert bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure keine Mesaconsäure.

Gewöhnlich ist die Mesaconsäure durch eine Nitroverbindung verunreinigt, die ihr ziemlich hartnäckig anhängt und ihre Salze mit alkalischen Basen mehr oder minder gelb färbt. Um sie davon zu befreien, wird sie mit etwas guter Blutkohle gekocht und einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Sie bildet dann feine weifse, schwach glänzende, verfilzte Nadeln, die bei 200° ohne Verlust ihres Hydratwassers schmelzen und in etwas höherer Temperatur unverändert sublimiren. Sie ist durch dies Verhalten leicht von der Citraconsäure zu unterscheiden, die in gröfseren, oft zolllangen Prismen anschiefst, und schon bei 100° ihr Hydratwasser abgiebt. Nach Pebal löst sich 1 Thl. Mesaconsäure in 37 Thln. kaltem und in weniger als einem gleichen Gewicht siedendem Wasser. 100 Thle. neunzigprocentiger Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur 30,6, bei Siedhitze 95,7 Thle. Mesaconsäure. Die Lösungen haben einen herbsauren Geschmack, röthen Lackmus und zersetzen die kohlensauren Salze.

Da sich die Mesaconsäure in der Zusammensetzung nicht von der Citraconsäure unterscheidet, so ist es wahrscheinlich, dass ihre Bildung einfach darauf beruht, dass sich die Atome in der Citraconsäure im Contact mit der Salpetersäure zu Mesaconsäure umgruppiren, und dass also

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 268.

die zugleich mit dieser auftretenden gasförmigen Producte, die Oxalsäure und die Nitroverbindung, von einem besondern, gleichzeitig stattfindenden Zersetzungsprocess herrühren. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, dass sich die Mesaconsäure leicht wieder in Citraconsäure zurückverwandeln lässt, indem beim Erhitzen der Anilinverbindung nicht das Anil der Mesaconsäure, sondern Citraconanil erhalten wird. Untersalpetersäure veranlasst die Bildung der Nitroverbindung aus der Citraconsäure, nicht aber die Bildung von Mesaconsäure. *Stkr.*

Mesaconsaure Salze. Die Mesaconsäure bildet mit Basen neutrale und saure Salze, die vorzüglich von Pebal[1]) untersucht wurden. Die Verbindungen mit Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser, schwerlöslich sind die neutralen Salze von Silber- und Bleioxyd. Die sauren Salze verlieren beim Erhitzen, ehe sie zerstört werden, einen Theil ihrer Säuren.

Mesaconsaures Aethyloxyd: $2 C_4 H_5 O . C_{10} H_4 O_6$, wird durch Destillation von Mesaconsäure, Alkohol und Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine weingeistige Lösung von Mesaconsäure gebildet. Farblose, neutral reagirende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstähnlichen Geruch und bitterem Geschmack. Specif. Gew. 1,043 bei + 20°; siedet bei 220° unter 737^{mm} Druck; löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Durch Ammoniakgas wird das mesaconsaure Aethyloxyd nicht verändert.

Mesaconsaures Ammoniumoxyd. Die neutrale Verbindung wurde nicht dargestellt. Das saure Salz: $\left.\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10} H_4 O_6$, scheidet sich in krystallinischen Massen ab, wenn man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Mesaconsäure durch Abdampfen concentrirt.

Mesaconsaure Baryterde, a) neutrale: $2BaO . C_{10}H_4O_6 + 8\,aq.$, schiefst in kleinen farblosen, dem monoklinometrischen System angehörenden Prismen an, wenn eine, mit kohlensaurem Baryt gesättigte Lösung von Mesaconsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Die Verbindung verliert etwas über 100° ihr Krystallwasser und wird milchweifs. — Ein saures Salz entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit einem Atomgewicht Mesaconsäure vermischt und zur Krystallisation abdampft. Es schiefst in perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln oder krystallinischen Warzen, bisweilen auch in prismatischen Krystallen an. Es ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten und zerfällt schon beim Waschen mit Alkohol in neutrales Salz und in freie Säure. Formel: $2(\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6) + 3aq.$?

Mesaconsaures Bleioxyd; a) neutrales: $2PbO . C_{10}H_4O_6 + 3\,aq.$, fällt als weifses krystallinisches Pulver nieder, wenn eine Lösung von neutralem mesaconsauren Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Das Salz verliert bei 130° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Wasser, leicht in einem Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd. Fällt man die Lösung des mesaconsauren Salzes bei Siedhitze mit salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich die Bleiverbindung, wie es

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., [2] Bd. I, S. 129.

scheint, mit nur 2 Aeq. Krystallwasser als harzähnliche, zähe Masse ab. — b) Saures mesaconsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6$, bildet sich, wenn das neutrale Salz bei Siedhitze so lange mit Mesaconsäure vermischt wird, bis der gröfste Theil des Salzes gelöst ist. Aus der siedend filtrirten Lösung scheidet es sich dann in kleinen, farblosen, kurzen Nadeln ab, die von anhängender Mesaconsäure leicht durch Wasser mit kaltem Alkohol zu befreien sind.

Mesaconsaures Kali schiefst in feinen seideglänzenden Nadeln an.

Mesaconsaures Natron krystallisirt in sehr kurzen vierseitigen Prismen.

Mesaconsaures Silberoxyd, a) neutrales: $2AgO . C_{10}H_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen von mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser käsiger Niederschlag ab, der bald schwer und körnig niederfällt. Es färbt sich am Licht röthlich, löst sich wenig in Wasser, leichter in der Mutterlauge. Durch Verdunsten derselben erhält man kleine glänzende Krystalle, die in der Zusammensetzung von dem Niederschlage nicht abweichen. — Als Pebal eine Mutterlauge, die bei der Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit mesaconsaurem Natron erhalten war, mit Alkohol vermischte, schied sich ein Silbersalz als voluminöser Niederschlag ab, der auch nach längerem Stehen nicht körnig wurde, und zu einer amorphen Masse zusammentrocknete. Die Zusammensetzung des letzteren Salzes wird durch die Formel: $2AgO . C_{10}H_4O_6 + 2aq.$ ausgedrückt. — b) Saures mesaconsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{10}H_4O_6$, auf ähnliche Weise wie das saure Bleisalz dargestellt, schiefst in nadelförmigen Krystallen an, die sich leicht in heifsem Wasser auflösen und sich nicht am Licht färben. *Str.*

Mesidin s. Nitromesidin.

Mesit, ein wahrscheinlich mit Aceton verunreinigtes essigsaures Methyloxyd, wurde von Reichenbach[1]) sowohl aus dem Holztheer als aus dem rohen Holzessig abgeschieden und für essigsaures Methyloxyd gehalten. Aufserdem erhielten Weidmann und Schweizer[2]) durch Destillation von sog. Xylit mit wasserhaltigem Schwefelsäurehydrat ein Gemenge von essigsaurem Methyloxyd und Methol, welchem sie, da sie dasselbe mit Reichenbach's Mesit für identisch hielten, denselben Namen beilegten. Als sich bei einer späteren Bereitung dieses Mesits aber das Verhältniss der Gemengtheile änderte, veränderten sie auch die Namen in Mesiten (s. d.). *Str.*

Mesitäther syn. mit Mesityloxyd.

Mesitaldehyd. Verwandlungsproduct des Acetons, von Kane[3]) entdeckt. Formel: $C_6H_4O_2$. (?)

Es bildet sich, wenn Aceton mit seinem halben Volum starker

[1]) Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — [2]) Annalen der Physik Bd. XLIII, S. 616. [3]) Annalen der Physik, Bd. XLIV, S. 491.

Salpetersäure gelinde erwärmt und, sobald die Reaction heftig zu werden anfängt, wieder abgekühlt wird; durch Vermischen mit Wasser wird es als schwere blassgelbe Flüssigkeit abgeschieden, ist aber stets mit dem sogenannten salpetrigsauren Pteleyloxyd vermengt. Um es rein darzustellen, schreibt Kane vor, Mesitylol so lange mit Salpetersäure zu kochen, als hierbei noch eine Einwirkung stattfindet, das Product mit Wasser zu waschen und hierauf mit Chlorcalcium zu trocknen. Da aber das reine Mesitylol, nach Hofmann, hierbei in Binitromesitylol übergeführt wird, so entsteht die von Kane dargestellte Verbindung entweder aus den Verunreinigungen des rohen Mesitylols oder, und letzteres ist wahrscheinlicher, dasselbe ist Nitromesitylol, $C_{18}H_{11}NO_4$, worin Kane den Stickstoffgehalt übersah. Die Analysen stimmen mit letzterer Formel eben so gut, als mit der von Kane aufgestellten Formel. Die Identität der aus Aceton und Mesitylol dargestellten Verbindung ist übrigens in keiner Weise dargethan. Es ist ferner sehr unwahrscheinlich, dass ein Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Salpetersäure einfach Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in eine indifferente Substanz verwandeln soll.

Berechnet.		Berechnet.		Gefunden (Kane).	
C_6	64,3	C_{18}	65,4	65,1	65,7
H_4	7,1	H_{11}	6,7	7,0	7,2
O_2	28,6	N	8,5	—	—
	100,0	O_4	19,4	—	—
			100,0		

Der sogenannte Mesitaldehyd ist eine röthlich gelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, von süfslichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien auflöslich. Es nimmt rasch trockenes Ammoniak auf und verwandelt sich damit in eine harzartige Masse. Dieselbe löst sich in Wasser auf und beim Abdampfen bilden sich Krystalle einer Ammoniakverbindung Vermischt man die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen in der Flüssigkeit sich schwärzt, ohne jedoch vollständig reducirt zu werden. Kocht man aber nach Zusatz von Kali, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd völlig reducirt.

Kane hat nicht angegeben, ob der sogenannte Mesitaldehyd unzersetzt flüchtig ist oder nicht; jedenfalls ist er nicht leicht flüchtig, und dies ist Grund genug, um zu zeigen, dass er nicht in demselben Verhältniss zu Aceton steht, wie der Aldehyd zum Alkohol.

Stkr.

Mesitalkohol syn. mit Aceton.

Mesitchloral. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton entsteht ein schweres Oel, welches von Liebig[1]) zuerst dargestellt, später von Kane untersucht wurde. Man leitet Chlorgas zu Aceton, unterstützt die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen, und befreit das sich bildende Oel durch Wasser von anhängender Salzsäure. Man reinigt es durch Zusammenbringen mit Chlorcalcium und Abgiefsen.

Die Flüssigkeit hat ein specif. Gewicht von 1,33, sie riecht anfangs

[1]) Annalen der Pharm., Bd. I, S. 228.

schwach nach Chloroform und dem Oel des ölbildenden Gases, nach einigen Augenblicken aber durchdringend und heftig reizend; auf der Haut erzeugt sie Blasen wie Canthariden, die schwierig heilen. Sie siedet bei 71° unter Zersetzung, trübt sich dabei und entwickelt Salzsäure. Sie wird durch Vitriolöl nur in der Hitze zersetzt. Vermischt man sie mit soviel Kalilauge, dass ungefähr die Hälfte des Oels gelöst wird, so ist das Ungelöste unverändert. Mit überschüssigem Kali behandelt, löst sie sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Chlorkalium und ein organisches Kalisalz gelöst enthält. Diese nicht weiter untersuchte Säure nennt Kane Pteleylsäure; ihre Salze sind fast alle löslich, die der Alkalien und alkalischen Erden geben braune Lösungen.

Kane hat dieser Verbindung die Formel $C_6 H_4 Cl_2 O_2$ gegeben; ihre Zusammensetzung ist:

	Berechnet.		Gefunden.	
	Aeq.		Liebig.	Kane.
Kohlenstoff . . .	6	28,4	28,0	28,5
Wasserstoff . .	4	3,1	2,8	3,0
Chlor	2	55,8	52,6	56,8
Sauerstoff . . .	2	12,7	—	—
		100,0		

Dieser Formel nach, steht das sogenannte Mesitchloral keineswegs zu dem Aceton in demselben Verhältniss wie Chloral zu Alkohol, sondern es wäre zweifach gechlortes Aceton, Bichloraceton.

Stkr.

Mesiten. Durch Destillation von sog. Xylit (einem Gemenge von Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und Methol) mit einem gleichen Theile Schwefelsäure geht, wenn der Xylit kein Wasser beigemengt enthält, hauptsächlich Methol über, indem das essigsaure Methyloxyd eine Zersetzung erleidet. Wird dagegen ein wasserhaltiger Xylit angewandt, so wird die Einwirkung der Schwefelsäure geschwächt, das essigsaure Methyloxyd wird nur theilweise zerstört und man erhält ein Gemenge von Methol mit essigsaurem Methyloxyd, welches Weidmannund Schweizer[1]) Mesiten nennen. *Str.*

Mesitic-Alkohol syn. mit Aceton.

Mesitinspath s. Spatheisenstein.

Mesityl. In dem Aceton (Essiggeist, s. d. Bd. II. S. 1018) hat Kane[2]) ein eigenthümliches, dem Aethyl, Methyl u. s. w. ähnliches Radical Mesityl, (Oenyl, von Berzelius) $C_6 H_5$ (isomer mit Allyl) angenommen, welches darin mit Sauerstoff und Wasser zu Mesityloxydhydrat verbunden sey. Kane hat verschiedene andere Körper aus dem Aceton dargestellt, in welchen dasselbe Radical sich annehmen lässt, und es ist hierdurch nicht unwahrscheinlich geworden, dass in der That ein solches bis jetzt nicht isolirtes Radical diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Wir wollen in dem Folgenden die bis jetzt leider noch sehr wenig bekannten Verbindungen dieses Radicals, mit Ausnahme des Acetons selbst, beschreiben. *Stkr.*

[1]) Annal. der Physik, Bd. XLIX, S. 158, und Bd. L, S. 270.

[2]) Annalen der Physik Bd. XLIV, S. 474.

Mesitylaldehyd syn. mit Mesitaldehyd.

Mesitylchloral syn. mit Mesitchloral.

Mesitylchlorür (Oenylchlorür): C_6H_5Cl. Man sättigt Aceton mit trockenem Salzsäuregas, wobei es dunkelbraun wird, und wäscht nach mehrtägigem Einleiten die Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, während das Wasser eine grofse Menge von Salzsäure aufnimmt. Durch Digeriren mit Bleioxyd und hierauf mit Chlorcalcium kann man die Verbindung etwas reiner erhalten, doch bleibt sie dunkel gefärbt und erleidet bei der Destillation Zersetzung. Die Bildung dieser Verbindung entspricht der des Aethylchlorürs aus Alkohol und Salzsäure:

$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + HCl = \underbrace{C_6H_5Cl}_{\text{Mesitylchlorür}} + 2HO.$$

Reines Mesitylchlorür kann man durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aceton erhalten; man setzt zu dem Gemische beider Substanzen tropfenweise Wasser und erkältet dabei von aufsen; es setzt sich alsdann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalciumstücken geschüttelt wird, worauf man die Flüssigkeit nur abzugiefsen braucht. Bei der Destillation wird es unter Freiwerden von Salzsäure zersetzt; ebenso zerfällt es allmälig beim Stehen mit Wasser. *Stkr.*

Mesitylen syn. mit Mesitylol. (s. d.)

Mesityljodür: C_6H_5I. Bringt man Jod, Phosphor und Aceton zusammen, so entwickelt sich eine Menge Jodwasserstoffsäure und bei der Destillation geht eine schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit über. Man wäscht das Destillat mit Wasser, dem etwas Kali zugefügt wird, kann es aber nicht durch Destillation reinigen, weil jedesmal ein Theil desselben hierbei zersetzt wird. Beim Stehen für sich, oder in Berührung mit Wasser, scheidet sich Jod aus und Jodwasserstoff entweicht; es lässt sich daher die Verbindung nicht rein darstellen. *Stkr.*

Mesitylol [1]); Mesitylen (Kane), Oenol (Berzelius). Zersetzungsproduct des Acetons, entdeckt von Kane; das wahre Aequivalent der Verbindung wurde zuerst von Hofmann festgestellt.

Formel: $C_{18}H_{12}$.

Zur Darstellung des Mesitylols destillirt man ein Gemenge von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat aus einer Retorte, wobei nur gegen das Ende der Operation ein Aufschäumen eintritt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten: die untere wässerige Flüssigkeit enthält viel schwefelige Säure, und auf ihr schwimmt ein gelbliches Oel, etwa ein Viertel des angewandten Acetons betragend. Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, nach mehrmaligem Abwaschen mit Wasser, der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmälig von 100° bis über 250°. Sammelt man das zwischen 120° und 200° Uebergehende für

[1]) Kane in Annal. der Physik Bd. XLIV, S. 474. — Hofmann in Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. LXXI, S. 121. — Cahours in Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 106.

sich, und rectificirt man es wiederholt, so erhält man ein ziemlich constant zwischen 155° — 160° siedendes Product, welches fast reines Mesitylol ist (Hofmann). Nach früheren Angaben von Kane siedet dasselbe bei 135°, nach Cahours bei 162° — 164°.

Der reine Mesitylol ist eine farblose, sehr leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von charakteristischem milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, rufsender Flamme. Seine Dampfdichte wurde neuerdings von Cahours zu 4,31 bestimmt. Nimmt man an, dass die Formel $C_{18}H_{12}$ 4 Vol. Dampf giebt, so berechnet sich die Dampfdichte zu 4,15.

Die Entstehung des Mesitylols aus Aceton gleicht der des ölbildenden Gases aus Alkohol, oder des Amylols aus Fuselöl, insofern die Elemente des Wassers austreten: $C_6H_6O_2 = C_6H_4 + 2HO$. Der hierbei freiwerdende Kohlenwasserstoff C_6H_4 verdichtet sich indessen zu einer Verbindung von dreimal höherem Aequivalent: $3(C_6H_4) = C_{18}H_{12}$, ähnlich wie bei der Darstellung des Amylols aus dem Amylalkohol ein Theil desselben sich in Verbindungen von höherer Ordnung umsetzt.

Das Mesitylol ist mit dem aus der Cuminsäure abgeleiteten Cumol ($C_{18}H_{12}$) isomer.

Verwandlungen des Mesitylols. Das Mesitylol liefert durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure eine Reihe von Substitutionsproducten, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Menge von Chlor-, Brom-, Jod- oder Untersalpetersäure-Aequivalenten vertreten ist. Kane, welcher einige dieser Stoffe zuerst darstellte, nahm in ihnen ein eigenes Radical C_6H_3 an, und nannte es Pteleyl (von πτελέα, Ulme, weil die Ulminsäure dasselbe Radical enthalten sollte). Durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure liefert das Mesitylol eine gepaarte Schwefelsäure, die Mesitylolschwefelsäure.

Tribrommesitylol, $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br_3\end{matrix}\right.$. Versetzt man Mesitylol tropfenweise mit Brom, und wartet jedesmal, bis die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, so erhält man dieselbe in weifsen Krystallen. Durch Abwaschen mit Wasser, worin die Verbindung unlöslich ist, entfernt man die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure, und erhält durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Tribrommesitylol in weifsen Nadeln, die ohne Zersetzung flüchtig sind, und durch Kochen mit Kali oder Ammoniak nicht angegriffen werden.

Trichlormesitylol (Pteleylchlorid von Kane): $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\Cl_3\end{matrix}\right.$. Man leitet in reines Mesitylol einen Strom trockenen Chlorgases, bis die ganze Flüssigkeit zu spiefsigen Krystallen erstarrt, welche in kochendem Aether gelöst werden, woraus sie beim Erkalten in glänzend weifsen, vierseitigen Prismen anschiefsen. Sie müssen zuletzt zwischen Fliefspapier, und nicht an der Luft getrocknet werden. Sie sind unlöslich in Wasser, in hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, und werden von wässeriger oder alkoholischer Kalilösung nicht verändert, so wie sie auch in einer Atmosphäre von Ammoniak ohne Veränderung sich sublimiren lassen.

Jodmesitylol (Pteleyljodid von Kane). Destillirt man Aceton mit Jod und Phosphor und versetzt den Rückstand mit Wasser, so bleiben goldfarbige Schüppchen ungelöst, welche beim Trocknen in ein goldgelbes Pulver zerfallen. Das Jodmesitylol ist unlöslich in Wasser,

löslich in Aether, und scheidet sich daraus wieder in goldglänzenden Flittern ab. Es ist nahe bei der Glühhitze unverändert flüchtig. Der Aehnlichkeit mit dem Trichlormesitylol wegen hält Kane diese Krystalle für die entsprechende Jodverbindung.

Nitromesitylol vergl. Art. Mesitaldehyd.

Binitromesitylol: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2\,NO_4\end{matrix}\right.$. Bei der Behandlung von Mesitylol mit mäfsig concentrirter Salpetersäure nimmt es eine gelbe Farbe an und verwandelt sich zuletzt in einen krystallinischen Körper, der durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Er bildet feine, mehrere Zoll lange, silberglänzende Nadeln, die sich ohne Veränderung sublimiren lassen (Hofmann). Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird diese Verbindung in eine organische Basis, Nitromesidin, verwandelt (s. d.).

Trinitromesitylol: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_9\\3\,NO_4\end{matrix}\right.$. Lässt man in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure tropfenweise reines Mesitylol fallen, so scheidet sich bald eine weifse flockige Substanz ab. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, filtrirt ab, presst die Masse zwischen Papier und behandelt sie zur Entziehung eines färbenden Stoffes mit kaltem Alkohol. Um den farblosen Rückstand noch weiter zu reinigen, kann man ihn sublimiren, oder in kochendem Alkohol lösen, worin er schwer löslich ist. Man erhält hierbei silberglänzende, zarte Nadeln (Cahours).

Kane hat durch Behandlung von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine dicke und eine dünne blafsgelbe Flüssigkeit erhalten, welche letztere er als salpetrigsaures Pteleyloxyd $C_6H_3O \,.\, NO_3 = C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right.$ betrachtet. Die Analyse stimmt indessen hiermit nicht überein.

Mesitylol-Schwefelsäure. Wahrscheinliche Formel: $HO \,.\, C_{18}H_{11}S_2O_5$. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Mesitylol leicht zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, welche an der Luft nach und nach krystallinisch wird. Erwärmt man, so tritt unter Entwickelung von schwefliger Säure Verkohlung ein.

Verdünnt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, und setzt kohlensaures Bleioxyd zu, so bildet sich ein lösliches Bleisalz, das beim allmäligen Verdampfen in schönen weifsen Nadeln zurückbleibt. Die Analyse dieses mesitylolschwefelsauren Bleioxyds ergab die Formel: $PbO \,.\, C_{18}H_{11}S_2O_5$. Das Silbersalz der Säure krystallisirt gleichfalls, ist in Wasser sehr leicht löslich und schwärzt sich am Lichte leicht (Hofmann). *Stkr.*

Mesityloxyd (Essiggeistäther): C_6H_5O. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton entsteht immer zuerst Mesityloxyd, welches aber bei steigender Hitze wieder weiter in Mesitylol zersetzt wird. Man mischt gleiche Volume Schwefelsäure und Aceton, stellt das Gefäfs in kaltes Wasser, um zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden, und setzt nach dem Erkalten das doppelte Volum Wasser hinzu. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dann allmälig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche durch Destillation über etwas Kalk gereinigt wird. Das Destillat besteht zum gröfsten Theile aus Mesitylol; der zuerst übergehende Antheil ist dagegen Mesityloxyd.

Man stellt das Mesityloxyd leichter aus dem Mesitylchlorür dar, indem man dieses in Alkohol löst und Kali zusetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; auf Zusatz des 6- bis 8fachen Volums Wasser scheidet sich ein gelbes Oel in grofser Menge ab. Man trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es.

Das reine Mesityloxyd ist eine sehr flüssige, farblose, aromatisch pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit; sie siedet bei 120°, und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme. Der hohe Siedepunkt macht es wahrscheinlich, dass die obige Formel des Mesityloxyds verdoppelt werden muss.

Mesityloxyd - Platinchlorür. Durch die Einwirkung von Platinchlorid auf Aceton entsteht eine Reihe von Producten, welche von Zeise[1]) nur oberflächlich untersucht wurden, so dass sowohl die Beziehungen derselben zu Aceton, als auch untereinander, nur zum Theil bekannt sind. Wir geben in dem Folgenden eine kurze Beschreibung der hauptsächlichsten Resultate von Zeise's Untersuchung.

Vermengt man trockenes Platinchlorid mit wenig Aceton zu einem Brei, und lässt die anfangs sich erhitzende Masse in einem verschlossenen Gefäfse 30 — 40 Stunden lang stehen, so bilden sich in ihr braune Krystallkörner, welche beim Abwaschen mit Aceton eine gelbe Farbe annehmen. In der sehr salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche einen die Augen heftig reizenden Stoff beigemengt enthält, ist noch eine gewisse Menge desselben Körpers gelöst, welche beim Stehen, sowie beim Abdampfen und Auswaschen mit Aceton, in Krystallen erhalten werden kann. Die durch Auswaschen reiner erhaltenen Krystalle werden in heifsem Aceton gelöst, worauf die filtrirte Lösung beim Erkalten die Krystalle in reinem Zustande absetzt. Zeise nennt diesen Körper Acechlorplatin. Seiner Zusammensetzung nach: $C_6\,H_5\,O\,.\,Pt\,Cl$ kann man ihn Mesityloxyd - Platinchlorür nennen. Es sind kleine, gelbe Krystalle, ohne Geruch, von metallisch herbem Geschmack. Sie verändern sich nicht beim Erhitzen auf 195°, schwärzen sich aber bei 200° und entwickeln dabei einen stechenden, säuerlichen Geruch. Bei stärkerer Hitze entwickeln sie, bei abgehaltener Luft, Salzsäure und ein brennbares Gas, sowie eine ätherartige Flüssigkeit und hinterlassen Kohlenstoff-Platin ($Pt\,C_2$).

Das Acechlorplatin ist nur wenig in Wasser löslich, und färbt sich damit nach kurzer Zeit braun, was beim Erhitzen sogleich geschieht. Bei längerem Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, der schon bei sehr schwachem Erhitzen mit Knall verbrennt. Zeise nennt diesen Körper, von welchem 58,3 Procent aus dem Acechlorplatin erhalten werden, Aceplatinoxydul. (Vielleicht $C_2\,Pt\,O$.)

Aether löst nur wenig Acechlorplatin auf, Alkohol, besonders beim Erhitzen, etwas mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Aceton etwa $1/_{30}$ davon auf, nur wenig mehr in der Wärme. Die Auflösung reagirt nicht sauer, aufser bei Zusatz von Wasser. Salzsäure löst es nur in höherer Temperatur ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge löst es vollständig unter brauner Färbung.

[1]) Annal. der Pharm. Bd. XXXIII. S. 29.

Aus der Lösung von Acechlorplatin in Aceton wird durch Kupfer, Quecksilber, Phosphor ein schwarzes Pulver gefällt. Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher gelber Niederschlag, der nach wenigen Minuten sich schwärzt.

Eine wässerige Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium löst das Acechlorplatin, besonders reichlich in der Wärme, mit gelber Farbe auf, wobei wahrscheinlich Doppelverbindungen entstehen. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak sich wieder löst. Bei der Destillation der Lösung geht zuerst ammoniakhaltiges Aceton, hierauf aber eine Flüssigkeit über, woraus Wasser ein leichtes Oel abscheidet. Der Rückstand wird hierbei braun und setzt röthlich braune Krystallkörner ab, die nach dem Abwaschen mit Aether rein gelb werden. Zeise nennt sie Acechlorplatin-Ammoniak. Dieses löst sich leicht in Alkohol und wird durch Aether wieder daraus gefällt, besonders leicht aber in Wasser; beide Lösungen reagiren alkalisch und lassen sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen. An der Luft färbt sich das Acechlorplatin-Ammoniak braun. Aus der wässerigen Lösung fällt Kali einen geringen gelben Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwindet; dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen graulich gelben Niederschlag, dessen Menge auf Zusatz von Aether sich noch vermehrt. Das Acechlorplatin-Ammoniak scheint hiernach eine eigenthümliche, platinhaltige organische Basis zu seyn.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Acechlorplatin, so wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen, und es bildet sich hierbei, wie es scheint, gleichfalls Acechlorplatin-Ammoniak. Auch durch Behandlung von Acechlorplatin mit ammoniakhaltigem Alkohol und Zusatz von Aether zu der Lösung, lässt sich das Acechlorplatin-Ammoniak in gelben Flocken erhalten.

Platinharz. Erwärmt man 1 Thl. Platinchlorid mit 10 Thln. Aceton, giefst das Destillat mehrmals zurück und setzt zuletzt Wasser zu, so scheidet sich ein schwarzer, theerartiger Körper ab, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure fettglänzend, in der Wärme weich und fadenziehend ist. Dieses rohe Platinharz ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; bemerkenswerth ist nur, dass die durch Behandlung mit Weingeist daraus erhaltene Lösung beim Einleiten von Ammoniakgas ein gelbes Krystallpulver absetzt, welches beim Erhitzen Salmiak, ein farbloses Destillat und einen kohligen, platinhaltigen Rückstand liefert. Die Lösung der Krystalle in Weingeist wird weder von Platinchlorid, noch von salpetersaurem Silberoxyd gefällt (Zeise).

Stkr.

Mesityloxydhydrat syn. mit Aceton.

Mesityl-Phosphorsäure.

Aceton erwärmt sich beim Zusammenbringen mit wasserfreier Phosphorsäure und färbt sich dunkelbraun. Bei der Neutralisation der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches mesitylphosphorsaures Salz, doch nur in geringer Menge, erhalten (Kane).

Das mesitylphosphorsaure Natron, das einzige Salz dieser Säure, welches man kennt, krystallisirt in feinen rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst im Kry-

stallwasser und hinterlässt eine weifse Masse, welche beim stärkeren Erhitzen sich schwärzt und mit Hinterlassung von (meta?) phosphorsaurem Natron verbrennt. Kane giebt diesem Salz die Formel: $(NaO . C_6H_5O . HO) . PO_5 + 5HO$. *Stkr.*

Mesityl-unterphosphorige Säure. Destillirt man zur Darstellung von Mesityljodid ein Gemisch von Jod, Phosphor und Aceton, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer asbestartigen Masse erstarrt, gewöhnlich vermengt mit gelben Blättchen von Jodmesitylol. Man löst den Rückstand in Wasser auf, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, wodurch die freie Phosphorsäure abgeschieden wird und engt die Lösung weit ein, worauf sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Behandlung mit starkem Alkohol in der Wärme entzieht man beigemengtes Jodbarium. Der hierdurch in reinem Zustande erhaltene Mesityl-unterphosphorigsaure Baryt bildet stärkemehlartige, weifse, krystallinische Körner von neutraler Reaction. Beim Erhitzen entzündet er sich und brennt mit reiner Phosphorflamme unter Verbreitung dicker Nebel von Phosphorsäure. Einmal in fester Gestalt erhalten, löst er sich nur schwierig wieder in Wasser; der sich lösende und der zurückbleibende Theil besitzen dieselbe Zusammensetzung. Kane giebt dem Salz die Formel: $BaO . C_6H_6O_2 . PO$. *Stkr.*

Mesityl-Schwefelsäuren. Beim Vermischen von Aceton mit Schwefelsäurehydrat erwärmt sich die Masse und bräunt sich unter Entwickelung von schwefeliger Säure. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, und neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, so bleibt ein Salz gelöst, dessen Säure durch Vereinigung der Elemente von Aceton und Schwefelsäure entstanden ist. Je nach dem Verhältniss, in welchem Aceton und Schwefelsäure mit einander vermischt werden, sollen hierbei, nach Kane, zwei Säuren entstehen, deren eine Mesityl-Schwefelsäure, die andere aber Mesityl-Doppelschwefelsäure genannt wurde. Man kennt von beiden Säuren nur wenige Salze und sie unterscheiden sich von den anderen gepaarten Schwefelsäuren wesentlich dadurch, dass die Schwefelsäure darin genau so viel Basis sättigt, als für sich im freien Zustande. Versucht man aus den Barytsalzen durch Zusatz von Schwefelsäure die Säuren abzuscheiden und für sich darzustellen, so erhält man Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen nach Mesityloxyd riechen und bei stärkerem Abdampfen sich schwärzen, wobei schwefelige Säure entweicht.

Man kennt nur folgende Salze:

Mesityl-schwefelsaurer Kalk: $CaO . C_6H_5O, SO_3 + HO$. Man vermischt 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Man erhält hierbei das Salz in kleinen Krystallen, welche beim Erhitzen 7,2 Procent (1 Aeq.) Wasser verlieren. Nach dem Befeuchten mit Salpetersäure erhitzt, verpufft es schwach und hinterlässt beim Verbrennen, ohne Schwefelsäure zu entwickeln, schwefelsauren Kalk.

Mesityl-doppeltschwefelsaurer Baryt: $2BaO . C_6H_5O, 2SO_3 + HO$ (Kane). Die Mesityl-Doppelschwefelsäure entsteht beim Vermischen von 1 Thl. Aceton mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat; durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen krystallisirt das Ba-

rytsalz in perlmutterartigen Tafeln. Sie werden in der Hitze braun, verkohlen und hinterlassen schwefelsauren Baryt.

Mesityl-doppeltschwefelsaurer Kalk: $2CaO . C_6H_5O, 2SO_3 + HO$, wird beim Abdampfen als zerfliefsliche körnige Masse, mit eingemengten kleinen Prismen erhalten. Es verliert in der Wärme 1 Aeq. Wasser, fängt bei stärkerem Erhitzen Feuer und hinterlässt, ohne Säure zu entwickeln, einen schwach alkalisch reagirenden Rückstand.

Das Bleisalz der Säure scheint zerfliefslich und unkrystallisirbar zu seyn. *Stkr.*

Mesole, Mesolyt s. Mesotyp.

Mesotyp, (von μέσος, mitten, und τύπος, Gestalt, in Bezug auf die Hauy'sche Grundgestalt), Nadelzeolith, Faserzeolith. Mit diesen Namen umfasst man drei Zeolithe — Natrolith, Skolezit und Mesolith — von gleicher oder doch annähernd gleicher Krystallform, aber verschiedener Zusammensetzung.

Der Natrolith oder Natron-Mesotyp hat nach den Analysen von Klaproth, Fuchs, Thomson, v. Kobell und Anderen eine Zusammensetzung, welche der Formel

$$NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$$

entspricht. Er enthält 9,32 Proc. Wasser. Dieselbe Zusammensetzung hat der Bergmannit (auch Spreustein genannt), welcher früher für ein skapolithartiges Mineral angesehen wurde [1]).

Der Skolezit oder Kalk-Mesotyp, nach den Analysen von Fuchs und Gehlen, v. Gülich, Riegel u. A., erhält die Formel

$$CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 3HO.$$

Sein Wassergehalt beträgt 13,57 Proc. Fuchs und Gehlen, sowie Riegel, fanden kleine — noch nicht 0,5 Proc. betragende — Mengen Natron darin.

Der Mesolith oder Natron-Kalk-Mesotyp wurde von Berzelius, Fuchs und Gehlen analysirt und demselben zufolge dieser Untersuchung die Formel

$$NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$$
$$+ 2(CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 3HO)$$

beigelegt. Er kann hiernach betrachtet werden, als bestehend aus 1 Atom Natrolith und 2 Atomen Skolezit. Er enthält 12,17 Proc. Wasser. Abweichend von demselben ist der Mesolith von Hauenstein zusammengesetzt, welcher nach Freifsmuth's Analyse aus 1 Atom Natrolith und 1 Atom Skolezit besteht, und etwa 13,5 Proc. Wasser enthält.

Zufolge neuerer Untersuchungen von G. Rose und Riefs [2]) besitzen Natrolith und Skolezit keine ganz übereinstimmende Krystallform und zeigen sich auch in Betreff ihres elektrischen Verhaltens u. s. w. als zwei verschiedene Species. Zugleich bemerken die genannten Forscher, dass es kalkhaltige Natrolithe

$$\left.\begin{matrix}NaO\\CaO\end{matrix}\right\} SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$$

1) Th. Scheerer, Annal. der Chemie und Physik, Bd. LXV, S. 276.

2) Annal. der Chemie und Physik, Bd. LIX, S. 368.

und natronhaltige Skolezite

$$\left.\begin{matrix}CaO\\NaO\end{matrix}\right\} SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 3HO$$

gebe, und dass der gröſste Theil des sogenannten Mesoliths dahin gehören dürfte. Bestätigt sich dies, so bildet von den Mesolithen nur der Mesolith von Hauenstein eine eigene Species, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung:

$$NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$$
$$+ CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 3HO$$

in der Mitte zwischen Natrolith und Skolezit steht und sich von beiden, nach Haidinger, zugleich durch eigenthümliche Krystallform unterscheidet.

Interessant ist die Beobachtung Thomson's[1]), dass in den Basalten von Giants Causeway in Schottland Krystalle vorkommen, welche äuſserlich aus Skolezit, innerlich aus Mesolith bestehen. Doch dürfte letzteres kein wirklicher Mesolith, sondern ein natronhaltiger Skolezit seyn. Während der Kern dieser Krystalle 4,20 Proc. Natron erhält, findet sich in der umgebenden Masse keine Spur dieses Alkalis, dafür aber eine entsprechende Menge Kalkerde.

Als Mineralien, welche der Mesotyp-Gruppe sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als äuſseren Kennzeichen mehr oder weniger nahe stehen, sind hier besonders noch folgende anzuführen.

Lehuntit (Thomson):

$$\left.\begin{matrix}NaO\\CaO\end{matrix}\right\} SiO_3 + Al_2O_3 + 3HO.$$

Der Lehuntit ist also ein kalkhaltiger Natrolith mit 3 Atomen Krystallwasser. Ueber seine Krystallform ist leider nichts bekannt.

Glottalith (Thomson):

$$3CaO . 2SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO.$$

Der Glottalith krystallisirt, nach Thomson, in regulären Octaëdern. Zuweilen kommt er auch in Würfeln vor.

Brevicit (Sondén):

$$\left.\begin{matrix}3NaO\\3CaO\end{matrix}\right\} 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 . SiO_3) + 6HO.$$

Mesole (Berzelius und Hisinger):

$$\left.\begin{matrix}3NaO\\3CaO\end{matrix}\right\} 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 . SiO_3) + 8HO.$$

Vom Brevicit also nur durch den Wassergehalt verschieden.

Peonahlit (Chr. Gmelin). Berzelius giebt demselben die Formel:

$$CaO . SiO_3 + 2(Al_2O_3 . SiO_3) + 6HO$$
$$+ 2(CaO . SiO_3) + 3(Al_2O_3 . SiO_3) + 3HO.$$

Für den Antrimolith und Stellit, welche ebenfalls hierher gehören dürften, ergeben sich nach den Analysen von Thomson keine Formeln mit wahrscheinlichen Verhältnissen.

Alle diese Zeolithe finden sich vorzugsweise in Basalten und basaltischen Mandelsteinen. Der früher mit den Namen Bergmannit und Spreustein belegte Natrolith, dessen oben gedacht wurde, bildet einen accessorischen aber sehr häufig auftretenden Gemengtheil des bekannten Zirkonsyenits im südlichen Norwegen. *Th. S.*

[1]) Journal für prakt. Chemie, Bd. XXII, S. 426.

Mesoxalsäure. Zersetzungsproduct der alloxansauren Salze beim Kochen ihrer Lösungen. Von Wöhler und Liebig[1]) entdeckt.

Formel der Säure in den Salzen: C_3O_4. — Atomgewicht 625.

Sie entsteht aus der Alloxansäure dadurch, dass sich die Bestandtheile von 1 Aeq. Harnstoff davon trennen.

$$\begin{array}{ll} \text{Alloxansäurehydrat} & = C_8H_4N_2O_{10} \\ \text{Harnstoff} & = C_2H_4N_2O_2 \\ \hline \text{2 Aeq. Mesoxalsäure} & = C_6 \quad O_8. \end{array}$$

Die Mesoxalsäure kann aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich und sehr sauer; beim Kochen und Abdampfen der Lösung an der Luft bleibt sie unverändert. Mit Kalk und Barytsalzen giebt sie erst nach Zusatz von Ammoniak weiſse Niederschläge. Characteristisch ist besonders ihr Verhalten gegen Silbersalze, s. mesoxalsaures Silberoxyd.

Mesoxalsaurer Baryt: $BaO.C_3O_4 + HO$. Erhitzt man eine heiſs gesättigte Lösung von alloxansaurem Baryt zum Sieden, so entsteht zuerst ein weiſser Niederschlag, der ein Gemenge von mesoxalsaurem, kohlensaurem und alloxansaurem Baryt ist; wird der Niederschlag, nachdem die erste Flüssigkeit abfiltrirt ist, weiter abgedampft, so setzt sich mesoxalsaurer Baryt in gelben, blättrigen Massen ab, den man durch Waschen mit Alkohol — zur Entfernung des Harnstoffs — von der Mutterlauge befreit. Bei 90⁰ wird das Salz wasserfrei, bei 100⁰ fängt es an zersetzt zu werden.

Mesoxalsaures Bleioxyd: $2PbO.C_3O_4$. In eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gieſst man tropfenweise eine Auflösung von Alloxan oder Alloxansäure. Es bildet sich zu Anfang ein weiſser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen zu einem feinen, schweren, krystallinischen Pulver wird, welches sich leicht aus der Flüssigkeit absetzt und die oben angeführte Zusammensetzung hat. Es ist jedoch immer mit etwas cyanursaurem Bleioxyd verunreinigt, und um so mehr, je weniger heiſs die Flüssigkeiten gemischt werden, welches durch Wechselzersetzung des essigsauren Bleioxyds und Harnstoffs in der siedenden Flüssigkeit sich erzeugt. Das Bleisalz zerlegt sich beim Erhitzen im trockenen Zustande; die Zersetzung pflanzt sich von selbst durch die ganze Masse fort, und es bleibt beim gelinden Glühen reines gelbes Bleioxyd. Wird es mit etwas Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich, unter Entwickelung von salpetriger Säure, in oxalsaures Bleioxyd.

Die freie Mesoxalsäure bildet, direct mit essigsaurem Bleioxyd zusammengebracht, ein Bleisalz, worin nur 1 At. Bleioxyd enthalten ist, während das andere ersetzt ist durch 1 At. Wasser.

Mesoxalsaurer Kalk: $CaO.C_3O_4 + 2HO$. Er ist leichter löslich als der mesoxalsaure Baryt und schieſst in dünnen Tafeln an. Bei 90⁰ behält er die 2 Aeq. Wasser, bei 140⁰ geht das eine weg, bei einer höheren Temperatur fängt er an zerstört zu werden und backt dabei zusammen.

Mesoxalsaures Silberoxyd: $2AgO.C_3O_4$. Die Mesoxal-

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XXVI, S. 298. Svanberg und Kolmodin, Berz. Jahresbericht, Bd. XXVII, S. 165.

säure giebt mit Silbersalzen bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure zu metallischem Silber reducirt wird: $2\,AgO\,.\,C_3O_4 = 2\,Ag + C_3O_6$. *Lp.*

Messing, *Laiton*, *cuivre jaune*, *brass*, werden die Legirungen aus Kupfer und Zink genannt. Früher pflegte man dieselben auf die Weise darzustellen, dass man granulirtes Kupfer mit geröstetem Galmei, dem Kohlenpulver zugemischt worden, in Tiegeln erhitzte, zuletzt bis zum Schmelzen brachte und den erhaltenen Messingkönig noch ein oder mehrere Male unter Zusatz von etwas Zink umschmolz. Jetzt pflegt man zuerst Messingabfall, Blechschnitzel, schadhafte Kessel, aus der Stübbe verwaschene Körner u. s. w. in den Tiegel einzusetzen, niederzuschmelzen, den Tiegel aus dem Ofen zu nehmen, die Hälfte des zuzusetzenden Zinkes in 2 — 3 Quadratzoll grofsen Stücken, dann ebenso zerschlagenes Kupfer, darauf den Rest des Zinkes und zuletzt die zweite Hälfte des Kupfers nebst Kohlenstübbe zu schichten und im Windofen zusammen zu schmelzen. 41 Pfd. Bruchmessing werden mit 55 Pfd Kupfer und 24 Pfd. Zink zusammengeschmolzen, wobei ein Abbrand von 2 — 3 Proc. zu entstehen pflegt.

Um Stückmessing (*arcot*) anzufertigen, giefst man das geschmolzene Metall in eine mit Gestübbe ausgekleidete angewärmte Lehmgrube und zerschlägt die noch glühende Masse. Dies wird von den Gelbgiefsern gekauft, welche nicht selbst die Mischung bereiten. Der gröfseren Bequemlichkeit wegen giesst man jetzt das Stückmessing in Eingüsse, welche grofse, sehr dicke Platten mit tiefen sich kreuzenden Furchen liefern. Man kann dann leicht die Platten in gleich grofse Stücke von annähernd gleichem Gewicht mit dem Hammer zerschlagen.

Soll Tafelmessing gefertigt werden, so füllt man einen grofsen Tiegel, der, vorher glühend gemacht, mit Kohlen umgeben, auf der Hüttensohle steht, mit dem Inhalt von vier der gewöhnlichen Schmelztiegel, streicht das Oxyd, die Stübbe u. s. w. zurück und giefst den Inhalt zwischen ein paar grofse Steinplatten aus, die mit gut bearbeitetem Lehm dünn beschlagen sind, der Kör oder Chör genannt wird. Vor jedem Guss wird ein dünner Anstrich mit Kuhmist gegeben. Die Granitplatten werden durch dazwischen gelegte glühende Kohlen vorher stark angewärmt, dann nach Entfernung derselben durch an den Rändern aufgelegte Eisenschienen in bestimmten Abstand von einander zu einer Form zusammengefügt, und, durch Klemmen und Keile zusammengehalten, im Winkel von 30° aufgerichtet. Um das Eingiefsen zwischen die Steine zu erleichtern, setzt man eine Art von Trichter auf, welche aus mit Lehm beschlagenem Eisenblech gefertigt und Steinmaul genannt werden. Formen aus Eisenguss kühlen das Messing zu rasch ab.

Die so erhaltenen Gusstafeln werden entweder zum Kesselschlagen verwendet, oder zwischen Walzen zu Blech, (*latun*, *plate*,) ausgestreckt, wobei man sie öfter glüht, um die Härte zu benehmen, dann in verdünnter Schwefelsäure, oder z. B. Alaunmutterlauge abgebeizt, häufig nach dem Trocknen mit Oel eingerieben und mit dem Schabemesser entweder mit der Hand oder unter einer Art von Hebelmaschine blank geschabt. Die dünneren Bleche werden Rollmessing, die dickeren Platten Tafelmessing genannt. Wenn Draht gefertigt werden

Mesoxalsäure. Zersetzungsproduct der alloxansauren Salze beim Kochen ihrer Lösungen. Von Wöhler und Liebig[1]) entdeckt.

Formel der Säure in den Salzen: C_3O_4. — Atomgewicht 625.

Sie entsteht aus der Alloxansäure dadurch, dass sich die Bestandtheile von 1 Aeq. Harnstoff davon trennen.

$$\begin{array}{ll} \text{Alloxansäurehydrat} & = C_8H_4N_2O_{10} \\ \text{Harnstoff} & = C_2H_4N_2O_2 \\ \hline \text{2 Aeq. Mesoxalsäure} & = C_6 \quad\quad O_8. \end{array}$$

Die Mesoxalsäure kann aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden werden. Sie ist krystallisirbar, leicht löslich und sehr sauer; beim Kochen und Abdampfen der Lösung an der Luft bleibt sie unverändert. Mit Kalk und Barytsalzen giebt sie erst nach Zusatz von Ammoniak weifse Niederschläge. Characteristisch ist besonders ihr Verhalten gegen Silbersalze, s. mesoxalsaures Silberoxyd.

Mesoxalsaurer Baryt: $BaO.C_3O_4 + HO$. Erhitzt man eine heifs gesättigte Lösung von alloxansaurem Baryt zum Sieden, so entsteht zuerst ein weifser Niederschlag, der ein Gemenge von mesoxalsaurem, kohlensaurem und alloxansaurem Baryt ist; wird der Niederschlag, nachdem die erste Flüssigkeit abfiltrirt ist, weiter abgedampft, so setzt sich mesoxalsaurer Baryt in gelben, blättrigen Massen ab, den man durch Waschen mit Alkohol — zur Entfernung des Harnstoffs — von der Mutterlauge befreit. Bei 90° wird das Salz wasserfrei, bei 100° fängt es an zersetzt zu werden.

Mesoxalsaures Bleioxyd: $2PbO.C_3O_4$. In eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giefst man tropfenweise eine Auflösung von Alloxan oder Alloxansäure. Es bildet sich zu Anfang ein weifser voluminöser Niederschlag, der beim Kochen zu einem feinen, schweren, krystallinischen Pulver wird, welches sich leicht aus der Flüssigkeit absetzt und die oben angeführte Zusammensetzung hat. Es ist jedoch immer mit etwas cyanursaurem Bleioxyd verunreinigt, und um so mehr, je weniger heifs die Flüssigkeiten gemischt werden, welches durch Wechselzersetzung des essigsauren Bleioxyds und Harnstoffs in der siedenden Flüssigkeit sich erzeugt. Das Bleisalz zerlegt sich beim Erhitzen im trockenen Zustande; die Zersetzung pflanzt sich von selbst durch die ganze Masse fort, und es bleibt beim gelinden Glühen reines gelbes Bleioxyd. Wird es mit etwas Salpetersäure erwärmt, so verwandelt es sich, unter Entwickelung von salpetriger Säure, in oxalsaures Bleioxyd.

Die freie Mesoxalsäure bildet, direct mit essigsaurem Bleioxyd zusammengebracht, ein Bleisalz, worin nur 1 At. Bleioxyd enthalten ist, während das andere ersetzt ist durch 1 At. Wasser.

Mesoxalsaurer Kalk: $CaO.C_3O_4 + 2HO$. Er ist leichter löslich als der mesoxalsaure Baryt und schiefst in dünnen Tafeln an. Bei 90° behält er die 2 Aeq. Wasser, bei 140° geht das eine weg, bei einer höheren Temperatur fängt er an zerstört zu werden und backt dabei zusammen.

Mesoxalsaures Silberoxyd: $2AgO.C_3O_4$. Die Mesoxal-

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. XXVI, S. 298. Svanberg und Kolmodin, Berz. Jahresbericht, Bd. XXVII, S. 165.

säure giebt mit Silbersalzen bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter heftiger Entwickelung von Kohlensäure zu metallischem Silber reducirt wird: $2\,AgO\,.\,C_3O_4 = 2\,Ag + C_3O_6$. *Lp.*

Messing, *Laiton*, *cuivre jaune*, *brass*, werden die Legirungen aus Kupfer und Zink genannt. Früher pflegte man dieselben auf die Weise darzustellen, dass man granulirtes Kupfer mit geröstetem Galmei, dem Kohlenpulver zugemischt worden, in Tiegeln erhitzte, zuletzt bis zum Schmelzen brachte und den erhaltenen Messingkönig noch ein oder mehrere Male unter Zusatz von etwas Zink umschmolz. Jetzt pflegt man zuerst Messingabfall, Blechschnitzel, schadhafte Kessel, aus der Stübbe verwaschene Körner u. s. w. in den Tiegel einzusetzen, niederzuschmelzen, den Tiegel aus dem Ofen zu nehmen, die Hälfte des zuzusetzenden Zinkes in 2 — 3 Quadratzoll grofsen Stücken, dann ebenso zerschlagenes Kupfer, darauf den Rest des Zinkes und zuletzt die zweite Hälfte des Kupfers nebst Kohlenstübbe zu schichten und im Windofen zusammen zu schmelzen. 41 Pfd. Bruchmessing werden mit 55 Pfd Kupfer und 24 Pfd. Zink zusammengeschmolzen, wobei ein Abbrand von 2 — 3 Proc. zu entstehen pflegt.

Um Stückmessing (*arcot*) anzufertigen, giefst man das geschmolzene Metall in eine mit Gestübbe ausgekleidete angewärmte Lehmgrube und zerschlägt die noch glühende Masse. Dies wird von den Gelbgiefsern gekauft, welche nicht selbst die Mischung bereiten. Der gröfseren Bequemlichkeit wegen giesst man jetzt das Stückmessing in Eingüsse, welche grofse, sehr dicke Platten mit tiefen sich kreuzenden Furchen liefern. Man kann dann leicht die Platten in gleich grofse Stücke von annähernd gleichem Gewicht mit dem Hammer zerschlagen.

Soll Tafelmessing gefertigt werden, so füllt man einen grofsen Tiegel, der, vorher glühend gemacht, mit Kohlen umgeben, auf der Hüttensohle steht, mit dem Inhalt von vier der gewöhnlichen Schmelztiegel, streicht das Oxyd, die Stübbe u. s. w. zurück und giefst den Inhalt zwischen ein paar grofse Steinplatten aus, die mit gut bearbeitetem Lehm dünn beschlagen sind, der Kör oder Chör genannt wird. Vor jedem Guss wird ein dünner Anstrich mit Kuhmist gegeben. Die Granitplatten werden durch dazwischen gelegte glühende Kohlen vorher stark angewärmt, dann nach Entfernung derselben durch an den Rändern aufgelegte Eisenschienen in bestimmten Abstand von einander zu einer Form zusammengefügt, und, durch Klemmen und Keile zusammengehalten, im Winkel von 30° aufgerichtet. Um das Eingiefsen zwischen die Steine zu erleichtern, setzt man eine Art von Trichter auf, welche aus mit Lehm beschlagenem Eisenblech gefertigt und Steinmaul genannt werden. Formen aus Eisenguss kühlen das Messing zu rasch ab.

Die so erhaltenen Gusstafeln werden entweder zum Kesselschlagen verwendet, oder zwischen Walzen zu Blech, (*latun*, *plate*,) ausgestreckt, wobei man sie öfter glüht, um die Härte zu benehmen, dann in verdünnter Schwefelsäure, oder z. B. Alaunmutterlauge abgebeizt, häufig nach dem Trocknen mit Oel eingerieben und mit dem Schabemesser entweder mit der Hand oder unter einer Art von Hebelmaschine blank geschabt. Die dünneren Bleche werden Rollmessing, die dickeren Platten Tafelmessing genannt. Wenn Draht gefertigt werden

soll, werden die Tafeln in schmale Streifen geschnitten, *bandes à fil*, und diese dann im Drahtziehwerk weiter verarbeitet.

Knitter- oder Rauschgold, Dutschgold, Dutschmetal wird sehr dünnes Messingblech genannt, welches unter Hämmern geschlagen wird, die 300 — 400 Schläge in der Minute geben, während 40 — 80 Blätter auf einander liegen. Die Kraft und Schnelligkeit der Schläge ertheilen ihm den Glanz und die Festigkeit, welche es auszeichnen. Bisweilen stellt man die dazu erforderliche Legirung auf dieselbe Weise wie den Lyoner Golddraht her, indem man nämlich schon dünn gewalztes Kupferblech Zinkdämpfen aussetzt.

Die Farbe und Eigenschaften des Messings hängen, abgesehen von der Beimischung fremder Metalle, die selbst in sehr kleiner Menge oft aufserordentlich nachtheilig auf seine Dehnbarkeit, Festigkeit u. s. w. einwirken, von den Mischungsverhältnissen des Zinks und des Kupfers ab. 2 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Zink, 791 Thle. zu 403 Thle., also ungefähr 2 Thle. des ersteren auf 1 Thl. des letzteren, liefern eine sehr brauchbare Mischung, die jedoch je nach der gewünschten Farbe, Härte oder Zähigkeit aufs aller mannigfaltigste abgeändert wird, so dass Legirungen von 27 — 45 Proc. Zinkgehalt benutzt werden, gewöhnlich aber von 70 Thln. Kupfer mit 30 — 35 Thln. Zink. Kleine Zusätze von Blei machen das Messing hart (*sec*), als Uhrmachermessing beliebt zur Bearbeitung auf der Drehbank, aber gar nicht zum Treiben und Walzen geeignet. Zum Hartlöthen von Messing benutzt man Gemische aus 2 Thln. Messing und 1 Thl. Zink, oder 1 Thl. Messing und $\frac{1}{6}$ Zinn, auch 8 Thle. Messing, 3 Thle. Zink, 1 Thl. Zinn u. s. w.

Als hämmerbares Messing wird eine Legirung angefertigt, welche aus 3 Thln. Kupfer auf 2 Thle. Zink besteht. Sie kann als eine chemische Verbindung von 3 Aeq. Kupfer mit 2 Aeq. Zink betrachtet werden, und hat die Eigenschaft, sich im glühenden Zustande hämmern zu lassen, die den meisten anderen Legirungen der beiden Metalle fehlt, wenn sie nicht sehr viel Kupfer enthalten.

Andere hierher gehörige Metalllegirungen sind: Mosaisches Gold: 100 Thle. Kupfer, 52 — 55 Thle. Zink; rothes Messing, Rothguss, Tomback; alle Legirungen, zu denen auf 1 Thl. Zink mehr als $2\frac{1}{2}$ Thl. Kupfer genommen wird. Aus 11 Thln. Kupfer und 2 Thln. Zink stellt man in einigen Fabriken die Legirung her, die zu unächtem Blattgold, Goldschaum, Dutschgold oder Knittergold verarbeitet wird. Pinschbeck: 2 Thle. Kupfer und 1 Thl. Messing, Prinzmetall: 2 bis 3 Thle. Kupfer und 1 Thl. Zink. Manheimer Gold: 70 Thle. Kupfer, 30 Thle. Messing, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thle. Zinn. Bathmetal: 32 Thle. Messing, 9 Thle. Zink oder 45 Thle. Zink und 55 Thle. Kupfer. Platin, d. i. weifse Legirung zu Knöpfen: 8 Thle. Messing, 5 Thle. Zink oder 43 Thle. Kupfer, 57 Thle. Zink. Zu gleichem Zweck: 32 Thle. gelbes Messing, 3 — 4 Thle. Zink, 1 — 2 Thle. Zinn. *V.*

Messingerz, eine alte technische Benennung für ein natürlich vorkommendes Gemenge von Kupferkies und Zinkblende, welches — die Bestandtheile des Messings (Kupfer und Zink) enthaltend — zur Darstellung dieser Legirung angewendet werden kann. *Th. S.*

Metacetamid s. Propionamid.

Metacetamin syn. mit **Propylamin.**

Metaceton[1]), Product der trockenen Destillation verschiedener organischer Stoffe, wie Zucker, Stärke, Gummi, Mannit u. a., mit Aetzkalk. — Von Fremy entdeckt.

Formel: $C_6 H_5 O$ oder $C_{12} H_{10} O_2$.

Man erhält diese dem Aceton in vielfacher Beziehung ähnliche Substanz, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Aetzkalk (am besten 10 bis 15 Pfund auf einmal) in einer gewöhnlichen Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, gelinde erhitzt. Man entfernt das Feuer, sobald der Kalk sich durch das aus dem Zucker entbundene Wasser erhitzt, wodurch dann die Destillation von selbst fort- und zu Ende geführt wird. Es destillirt hierbei eine braun gefärbte Flüssigkeit über, welche durch mehrmaliges Rectificiren und Waschen mit Wasser von allen Verunreinigungen (Aceton) befreit werden kann (Fremy; Gottlieb).

Nach Cahours kommt das Metaceton auch in einigen Sorten käuflichen Holzgeistes vor. — Es bildet sich ferner bei der trockenen Destillation von milchsaurem Kalk.

Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Oel von angenehmen Geruch. Es siedet bei 84^0.

Das Maceton steht zur Propionsäure (Metacetonsäure) in ähnlicher Beziehung, wie das Aldehyd zur Essigsäure. Durch Destillation mit einer Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben lässt es sich leicht, wenngleich nicht vollständig, in Propionsäure verwandeln. Die Reaction ist anfangs heftig, indem eine reichliche Menge Kohlensäure gebildet wird. Wenn man, sobald die Gasentwickelung nachlässt, die Vorlage wechselt, und fortfährt zu erhitzen, so geht ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure in die Vorlage über. — Eine ähnliche, aber noch viel unvollständigere Zersetzung des Metacetons bewirkt schmelzendes Kalihydrat, oder erhitzter Kalikalk. Das Metaceton ist isomer mit Mesityloxyd. *H. K.*

Metacetonitril s. **Propionitril.**

Metacetonsäure s. **Propionsäure.**

Metacetylharnstoff — Aethylharnstoff. — Von Wurtz[2]) entdeckt.

Formel: $C_6 H_8 N_2 O_2 = (C_4 H_4 + \underbrace{C_2 H_4 N_2 O_2}_{\text{Harnstoff}})$

Diese dem Harnstoff homologe Verbindung entsteht auf ähnlichem Wege, wie der Harnstoff selbst, nämlich durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf cyansaures Aethyloxyd. Beide vereinigen sich unter Wärmeentwickelung zu einer in Wasser löslichen Flüssigkeit, woraus beim Verdampfen der Aethylharnstoff in schönen prismatischen

[1]) Fremy, Annal. de Chim. et de Phys. [2], T. LIX, p. 6; auch in Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 278. — Gottlieb, Annal. der Chemie, Bd. LII, S. 127. — Chancel, Compt. rend., T. XX, p. 1582, und T. XXI, p. 908. — Favre, Annal. de Chim. et de Phys. [3], T. XI, p. 80.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. LXXI, S. 327.

Krystallen anschiefst. Die Krystalle schmelzen leicht, und sind im Wasser und Alkohol löslich. Weitere Angaben über seine Eigenschaften fehlen. — Eine isomere Verbindung entsteht unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure durch Einwirkung von Wasser auf cyansaures Methyloxyd (s. d.). *H. K.*

Metacinnamein s. **Cinnamein.**

Metagallussäure s. **Gallussäure**, Verwandlung durch Erhitzen.

Metahumussäure s. **Humus.** Bd. III, S. 939.

Metaldehyd s. **Aldehyd.** Suppl.

Metalepsie s. **Substitutionstheorie.**

Metalläther nennt John die Auflösungen gewisser Metallsalze, z. B. von Quecksilber-Kupfer, Zink- und Eisen-Chlorid in Aether. *Wp.*

Metallbad s. **Bad.**

Metallbaum nennt man die baumartig verzweigten Niederschläge von Metallen, welche zuweilen entstehen, wenn man ein Metall durch ein anderes, welches gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff oder Chlor etc. hat, aus seinen Salzen ausscheidet. So z. B. Blei durch Zink, Silber durch Kupfer u. s. w. *Wp.*

Metallbutter nennt man wegen ihrer butterartigen Consistenz einige Metallsalze, wie das Antimon- und Zinchlorid (vergl. d. Art.). *Wp.*

Metalle, Metalloide. Die chemischen Elemente (s. d.) zerfallen in zwei Gruppen: Metalle und Nichtmetalle, welchen letzteren Berzelius die Benennung Metalloide (metallähnliche Körper) beigelegt hat. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt 49 Metalle, nämlich:

1) Kalium,	16) Didym,
2) Natrium,	17) Zirkonium,
3) Lithium,	18) Mangan,
4) Baryum,	19) Eisen,
5) Strontium,	20) Zink,
6) Calcium,	21) Kobalt,
7) Magnesium,	22) Nickel,
8) Aluminium,	23) Kadmium,
9) Beryllium,	24) Blei,
10) Thorium,	25) Wismuth,
11) Yttrium,	26) Uran,
12) Terbium,	27) Kupfer,
13) Erbium,	28) Silber,
14) Cerium,	29) Quecksilber,
15) Lanthan,	30) Rhodium,

31) Palladium,
32) Iridium,
33) Osmium,
34) Ruthenium,
35) Platin,
36) Gold,
37) Zinn,
38) Antimon,
39) Titan,
40) Tantal,
41) Pelopium,
42) Niobium,
43) Wolfram,
44) Molybdän,
45) Vanadin,
46) Chrom,
47) Arsenik,
48) Tellur,
49) Selen.

Hierzu kommen wahrscheinlich noch Norium (s. d.), Donarium und Aridium; letzteres nach Ullgreen (Ann. der Chemie, Bd. 76, S. 239) ein eisenähnliches Metall, welches in einem Schwedischen Chromeisenstein enthalten ist. Das Donarium wurde neuerlich von Bergemann (Ann. der Physik, Bd. 82, S. 561) aufgefunden. Es bildet den Hauptbestandtheil eines Minerals (Orangit), welches, begleitet von Wöhlerit und Eukolit, im Zirkonsyenit von Brevig in Norwegen vorkommt. Das Ilmenium (s. d.) Hermann's dürfte, nach neueren Untersuchungen, mit dem Pelopium identich seyn. Metalloide oder — wohl richtiger — Nichtmetalle giebt es, so weit unsere hierüber erworbenen Erfahrungen reichen, nur zwölf. Diese sind:

1) Schwefel,
2) Phosphor,
3) Fluor,
4) Chlor,
5) Brom,
6) Jod,
7) Kiesel,
8) Bor,
9) Kohle,
10) Stickstoff,
11) Wasserstoff,
12) Sauerstoff.

Die Metalle unterscheiden sich von den Metalloiden hauptsächlich durch folgende Eigenschaften:

1) Undurchsichtigkeit. Nur Gold und Selen besitzen diese Eigenschaften in weniger hohem Grade als die übrigen Metalle, indem ersteres in sehr dünnen Blättchen mit grüner, letzteres mit rubinrother Farbe durchscheinend ist.

2) Metallglanz. Eine eigenthümliche Art eines lebhaften Glanzes, den die Metalle auf Krystallflächen und im polirten Zustande zeigen, und welcher, zum Theil wenigstens, eine Folge ihrer Undurchsichtigkeit zu seyn scheint.

3) Das Vermögen, Wärme und Elektricität in hohem Grade besser zu leiten, als andere Elemente. Auch hier macht das Selen eine Ausnahme, welches ein fast vollkommner Nichtleiter der Elektricität und ein schlechter Wärmeleiter ist.

4) Geschmeidigkeit, oder das Vermögen eines Körpers, unter hinreichend starkem Drucke seine Form bleibend zu verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang seiner Massentheile aufgehoben wird. Nicht alle Metalle zeichnen sich in gleichem Grade durch diese Eigenschaft aus; Selen, Tellur, Antimon, Wismuth und Arsenik sind so wenig geschmeidig, dass sie sich mehr oder weniger leicht pulvern lassen.

5) Ein hohes specifisches Gewicht. Hierdurch sind besonders die sogenannten schweren Metalle charakterisirt, weniger die metallischen Radicale der Erden, und am wenigsten die der Alkalien, von denen z. B. Kalium specifisch leichter als Wasser ist.

Berzelius, welcher das Selen entdeckte, zählte dasselbe zu den

Metallen; andere Chemiker betrachten es als ein Nichtmetall. Für beide Ansichten lassen sich Gründe angeben, für letztere aber wohl gewichtigere, als für erstere. Wird das Selen nicht zu den metallischen Stoffen gezählt, so lässt sich der Begriff »Metall« folgendermafsen am schärfsten festhalten. Die Metalle sind Elemente, welche von den genannten fünf Eigenschaften wenigstens vier besitzen, und unter diesen stets Metallglanz und das Vermögen, Wärme und Elektricität in ausgezeichnet hohem Grade zu leiten.

Metalllegirungen s. **Legirungen**.

Metallmoir s. **Moiré métallique**.

Metalloide s. **Metalle**.

Metalloxyde - säuren - salze, s. **Oxyde, Säuren, Salze**.

Metallsafran, Spiefsglanzsafran, braunrothes Antimonoxyd, *Crocus metallorum*, *Crocus antimonii*, *Antimonium s. Stibium oxydatum fuscum*, besteht, nach Berzelius, aus 1 Aeq. Antimonoxyd und 2 Aeq. Schwefelantimon nebst veränderlichen Mengen von Antimonoxyd-Kali.

Der Spiefsglanzsafran wird bereitet durch Verpuffen gleicher Theile gepulverten Schwefelantimons und Salpeter und Auslaugen der verpufften Masse mit Wasser. Die Pulver müssen recht fein und genau gemengt seyn. Die Verpuffung geschieht am besten im Freien, in einem gufseisernen Gefäfse, durch Annäherung einer glühenden Kohle. Sie erfolgt rasch und mit glänzendem Lichte.

Ueber den Vorgang vergl. den Art. Hepar antimonii, Bd. III, p. 854.

Der Metallsafran ist ein dunkelbraunes oder rostfarbenes Pulver, das keinen Geschmack besitzt und in Wasser unlöslich ist. In der Hitze schmilzt er zu einem dunkeln Glase. Säuren nehmen Antimonoxyd daraus auf. Man kann ihn zur Bereitung von Brechweinstein und Spiefsglanzbutter benutzen. *Wp.*

Metallvegetation s. **Metallbaum**.

Metallurgie (von μέταλλον, Metall, Erz und ἔργειν, darstellen, bearbeiten) ist, im weitesten Umfange des Wortes, die Lehre von den Processen, durch welche die Metalle und gewisse Verbindungen derselben aus den Erzen dargestellt werden. Die Metallurgie im engeren Sinne, oder die eigentlich sogenannte Metallurgie umfasst nur diejenigen dieser Processe, deren Ausführung im Grofsen (in Hüttenwerken) zu geschehen pflegt. Vollkommen scharfe Gränzen zwischen der allgemeinen Metallurgie und der genannten weniger umfassenden Doctrin lassen sich nicht ziehen, da der Begriff von einer Gewinnung im Grofsen ein relativer ist. Die Metalle, mit welchen sich die Metallurgie im engeren Sinne beschäftigt, sind: 1) Eisen, 2) Zinn, 3) Zink, (und Kadmium), 4) Wismuth, 5) Kupfer, 6) Blei, 7) Silber, 8) Gold, 9) Platin, 10) Quecksilber, 11) Antimon, 12) Arsenik, 13) Nickel,

14) Kobalt und 15) Chrom. Die zehn ersten derselben werden in den Hüttenwerken fast nur metallisch dargestellt, von den drei folgenden gewinnt man zugleich auch gewisse Verbindungen, und die letzten zwei werden ausschliefslich im verbundenen Zustande gewonnen. — Die metallurgischen Processe, welche fast alle auf chemischen Principien beruhen, erfordern zunächst gewisse Apparate, in welchen dieselben ausgeführt werden können; und da die meisten dieser Processe auf dem heifsen oder trocknen Wege, d. h. unterstützt durch eine künstlich erhöhte Temperatur und ohne Beihülfe wässeriger Liquida vorgenommen werden, so sind Brennmaterialien ein zweites Haupterforderniss. Bei der Anwendung der letzteren kommt es darauf an, dass der gröfstmöglichste Nutzeffect derselben erreicht, d. h. dass aus einer bestimmten Quantität irgend eines der angewendeten Brennmaterialien sowohl ein möglichst hoher Wärmegrad, als auch die gröfstmöglichste Wärmemenge entwickelt werde. Die Mittel, welcher man sich zur Erreichung dieses zwiefachen Zweckes bedient, können unter dem Namen Wärme-Beförderungsmittel zusammengefasst werden. Die Metallurgie lässt sich hiernach in einen präparativen und in einen applicativen Theil sondern. Der präparative Theil umfast: 1) die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen, besonders in Bezug auf die dabei zu Grunde liegenden chemischen Principien; 2) die Beschreibung der Apparate, in welchen die metallurgischen Processe ausgeführt werden; 3) die Lehre von den Brennmaterialien; 4) die Lehre von den Wärme-Beförderungsmitteln. Der applieative Theil enthält: die Lehre von der Gewinnung der einzelnen Metalle und gewisser ihrer Verbindungen. — Karsten's System der Metallurgie; geschichtlich, statistisch, theoretisch und technisch dargestellt. Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. *Th. S.*

Metallverwandlung s. Alchemie.

Metalyse, von Döbereiner gebraucht für Katalyse.

Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure, von Fremy als Zersetzungsproduct der Margarinschwefelsäure durch kaltes Wasser entdeckt. (Vergl. Margarin, Verwandlungen durch Schwefelsäure.) *Fe.*

Metamerie s. Isomerie.

Metamekonsäure syn. mit Komensäure s. d.

Metamylen s. Amylen. Suppl.

Metanaphtalin s. Pinusharz.

Metantimonsäure s. Antimonsäure. Suppl.

Metapektinsäure s. Pektinsäure.

Metaphosphorsäuren s. **Phosphorsäuren.**

Metaschleimsäure s. **Schleimsäure.**

Metastearinsäure haben Laurent und Gerhardt die Margarinsäure genannt, weil, nach ihrer Ansicht, die Talgsäure dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie bis jetzt der Margarinsäure zugeschrieben wird, was übrigens noch weiterer Beweise bedarf. *Fe.*

Metastyrol s. **Styrol.**

Metasulfammonsäure
Metasulfazilsäure
Metasulfazinsäure
Metasulfazotinsäure
} s. **sulfazinige Säure.**

Metaweinsäure s. **Weinsäure.**

Metaxit. So hat Breithaupt ein wasserhaltiges Talksilicat genannt, welches sich in Massen von faserig krystallinischer — gewöhnlich von sternförmig faseriger — Structur auf Klüften des körnigen Kalksteins der Grube Zweigler bei Schwarzenberg (im Sächsischen Erzgebirge) findet. Plattner (dessen Probirkunst mit dem Löthrohr, 2te Auflage, S. 211, 472 und 653) hat dasselbe analysirt, und dabei folgende Resultate erhalten:

	a.	b.
Kieselerde	40,0	43,60
Thonerde	10,7	6,10
Eisenoxyd	2,3	2,80
Talkerde	32,8	34,24
Kalkerde	1,1	—
Wasser	12,6	12,67
	99,5	99,41

Die diesen Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & \dddot{Si} & \ddot{\bar{R}} & \dot{R} & \dot{H} \\
a = & 20{,}8 & :5{,}7 & :13{,}1 & :11{,}2 \\
b = & 22{,}65 & :3{,}69 & :13{,}63 & :11{,}26
\end{array}
$$

woraus man verschiedene monströse Formeln (Rammelsberg, Supplem. III, S. 79) abgeleitet hat. Allem Anscheine nach tritt die Thonerde in diesem Minerale als elektro-negativer Bestandtheil auf, und zwar polymer-isomorph (s. Isomorphismus, polymerer) mit der Kieselerde. Setzt man daher $3\,Al_2\,O_3 = 2\,Si\,O_3$ und $3\,HO = RO$, so ergeben sich die Sauerstoff-Proportionen

$$
\begin{array}{rl}
a = & 24{,}6 : 16{,}8 \\
b = & 25{,}11 : 17{,}38 \\
\hline
\text{im Mittel} = & 24{,}86 : 17{,}09
\end{array}
$$

also nahe wie 25,5 : 17 = 3 : 2. Hieraus lassen sich zwei numerisch gleichbedeutende Formeln bilden, nämlich

$$2\,(RO)\,.\,[Si\,O_3]\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;(1)$$

$$\text{und } 3\,(RO)\,.\,[Si\,O_3] + 3\,(RO)\,.\,[Si\,O_3]\;.\;.\;(2)$$

Welche derselben dem Metaxit zukommt, lässt sich einstweilen nicht bestimmen. Da Aphrodit, Pyrosklerit, Pikrophyll, Chonikrit, Seybertit und Xantophyllit ebenfalls nach der Sauerstoff-Proportion $[Si\,O_3]:(RO) = 3:2$ zusammengesetzt sind (s. d. Artikel Isomorphismus, Bd. IV, S. 181 u. 182), so dürften diese Mineralien nicht alle identisch seyn, sondern einige der Formel (1), andere der Formel (2) entsprechen. — Ein von Delesse unter dem Namen Metaxit untersuchtes Mineral (Rammelsb. Supplem. II, S. 29) ist Chrysotil (s. d. Art. Isomorphismus, Bd. IV, S. 180). *Th. S.*

Metazinnsäure s. Zinnsäure.

Metelainsäure syn. mit Metoleinsäure.

Metellagsäure syn. mit Rothgallussäure s. d. unter Gallussäure. Bd. III, S. 256.

Meteoreisen. Ein zu den meteorischen Mineralien (s. d.) gehöriger, hauptsächlich aus Eisen und Nickel bestehender Körper, welcher einen gewöhnlichen Gemengtheil der Meteorsteine (s. d.) ausmacht. *Th. S.*

Meteorische Mineralien sind die als Gemengtheile der Meteorsteine (s. d.) auftretenden Mineralkörper. Neuere Forschungen haben die früher bekannte geringe Anzahl derselben bedeutend vermehrt. Shepard in seinem *Report on Meteorites* [1]) zählt deren 37 auf, wobei einige neuerlich nachgewiesene Species — Labrador, Oligoklas — noch nicht berücksichtigt sind. Mehrere dieser Mineralkörper sind jedoch offenbar secundäre Producte (durch chemische Veränderungen der meteorischen Mineralien in unserer Atmosphäre entstanden), und gehören desshalb nicht zu den wirklich meteorischen Massen; einige andere sind chemischerseits zu wenig untersucht, um ihnen mit Sicherheit eine Stelle in der Reihe der übrigen anzuweisen. Es wird daher genügen, von den meteorischen Mineralien hier folgende anzuführen.

1) Nickeleisen oder eigentlich sogenanntes Meteoreisen. Im Wesentlichen aus Nickel und Eisen, in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden, bestehend. Dehnbar und geschmeidig, von hakigen Bruch und lichtstahlgrauer Farbe. Gewöhnlich bräunlich und schwärzlich angelaufen oder mit einem deutlichen Ueberzuge von Rost bedeckt. Krystallform: tesseral. Ein als reguläres Octaëder ausgebildeter Krystall wurde von Shepard an einem Meteoreisen von Nord-Carolina (Grafschaft Guildford) erkannt. Auch deuten die inneren Structurverhältnisse dieses Minerals, welche sich durch Aetzen polirter Flächen desselben mit Salpetersäure sichtbar machen lassen — Widmanstädten'schen Figuren — auf tesserale Krystallgestalt hin. Diese

[1]) Sillim. Americ. Journ. [2], Vol. II, p. 377. — Im Auszuge in Rammelsb. Handwrtrb. Supplem. 4, S. 156.

Figuren scheinen hauptsächlich durch den in der Masse des Meteoreisens ungleich vertheilten Nickelgehalt hervorgebracht zu werden. In einem Nickeleisen mit geringem Nickelgehalte hat sich ein, dem Angriffe der Säuren mehr widerstehendes, nickelhatigeres Eisen krystallinisch ausgeschieden. Die specifischen Gewichte verschiedener Meteoreisen variiren zwischen 6,5 und 8,0, was theils von Undichtheit und zufälligen Einmengungen, theils aber auch von verschiedener chemischer Constitution herrührt. Analysen von Meteoreisen haben Klaproth, John, Wehrle, Boussingault, Laugier, v. Holger, Stromeyer, Shepard, Berzelius, Duflos, Rammelsberg und Andere angestellt. Bei den älteren dieser Analysen wurden mehrere Bestandtheile übersehen, welche, wenn man sie auch nicht als wesentliche betrachten kann, doch in keinem Meteoreisen ganz zu fehlen scheinen.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Eisen . . .	83,29	85,04	66,56	83,67	93,78	88,04	88,23	90,91	92,58	83,57	91,88	92,33
Nickel . . .	11,84	8,12	24,71	7,83	3,81	10,73	8,52	8,46	5,71	12,67	5,52	6,23
Kobalt . . .	1,26	3,59	—	0,60	0,21	0,46	0,76	—	—	—	0,53	0,67
Mangan . .	0,64	0,61	3,24	0,58	—	0,13	Spur	—	—	—	—	?
Chrom . . .	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kupfer . . .	—	—	—	—	—	0,07	—	—	Spur	—	—	0,05
Zinn	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	
Arsenik . .	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Calcium . .	0,43	1,63	—	1,08	—	0,05	—	—	—	—	—	—
Magnesium .	0,48	0,23	—	0,10	—	—	0,28	—	—	—	—	—
Aluminium .	1,38	0,77	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	—
Silicium . .	0,68	0,01	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	0,03
Schwefel . .	—	—	4,00	—	Spur	Spur	Spur	—	?	FeS 2,40	—	—
Chlor . . .	—	—	1,48	—	—	—	—	—	—	0,91	—	—
Kohle . . .	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—	0,52
Ungelöster Rückstand.	—	—	—	4,78	2,20	0,48	2,21	0,50	1,40	—	2,07	0,18
	100,00	100,00	99,99	99,06	100,00	100.00	100,00	99,87	99,69	99,55	100,00	100,01

(1) Meteoreisen von Hraschina bei Agram, nach v. Holger. (2) M. von Lenarto, nach demselben. (3) M. von Clairborne im District Alabama im Nord-Amerika, nach Jackson. (4) M. von Bohumilitz in Böhmen, nach v. Holger. (5) Dasselbe M., nach Berzelius. (6) M. aus Sibirien (die Pallas'sche Masse), nach demselben. (7) M. von Elbogen in Böhmen, nach demselben. (8) M. von Texas, nach Silliman und Hunt. (9) M. von Cambria bei Lockport, im Staate New-York, nach demselben. (10) M. von Alabama, nach Hayes. (11) M. von Braunau, nach Duflos und Fischer. (12) M. von Seeläsgen bei Schwibus, nach Rammelsberg.

In Betreff des ungelösten Rückstandes, welchen man bei fast allen Meteoreisen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhält, hat man ermittelt, dass derselbe gröfstentheils aus Phosphormetallen, besonders Phosphoreisen, besteht. Bei der Behandlung des Meteoreisens von Bohumilitz (5) mit verdünnter Salpetersäure erhielt Berzelius einen Rückstand, welcher theils aus schweren Schüppchen, theils aus einem leichteren Gemenge von Kieselerde und einer schwarzen Substanz bestand. Letztere war eine nickelreiche Verbindung von Eisen und Phosphor, gemengt mit einer brennbaren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Materie, so wie mit Spuren von Chromeisenstein. Jene Schüppchen fand Berzelius zusammengesetzt aus

Eisen		65,987
Nickel		15,008
Silicium	. . .	2,037
Kohle		1,422
Phosphor	. . .	14,023
		98,477.

Eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, nach Berzelius, der unlösliche Rückstand des sibirischen Meteoreisens (6) und der des Elbogener (7).

	(6)	(7)
Eisen	48,67	68,11
Nickel	18,33	17,72 (Nickel u. Magnesium)
Magnesium . . .	9,66	
Phosphor	18,47	14,17
	95,13	100,00.

Beim Meteoreisen von Texas (8) besteht der Rückstand, nach Silliman und Hunt, gröſstentheils aus Magneteisen, und enthält silberweiſse Blättchen, welche entweder reines Nickel oder doch eine sehr nickelreiche Eisenlegirung sind. Von Königswasser wird der Rückstand fast ganz gelöst, und hinterlässt nur eine graphitartige Kohle. Als Ganzes analysirt, ergab sich folgende Zusammensetzung:

Eisen	31,2
Nickel	42,8
Phosphor . . .	4,0
Kohle	5,0
Kupfer, Antimon? . .	9,3
Sauerstoff, Verlust . .	7,7
	100,0.

Der Rückstand des Meteoreisens von Lockport (9) enthielt 44,1 Eisen, 24,5 Nickel, 11,4 Phosphor und 10,0 Silicium(?). Der Chlorgehalt des M. von Alabama (10) ist durch besondere Versuche von Jackson und von Berzelius bestätigt worden. Das Chlor ist als Chloreisen dem Nickeleisen beigemengt, und veranlasst eine Ausschwitzung von wässerigem Eisenchlorür.

Die von Chlorwasserstoffsäure ungelösten Rückstände des M. von Braunau (11) und von Seeläsgen (12) bestehen, nach Duflos und Rammelsberg, aus:

	(11)	(12)
Eisen	56,430	59,23
Nickel . . .	25,015	26,78
Kupfer . . .	—	0,78
Zinn	—	0,20
Chrom . . .	2,850	—
Schwefel . . .	—	0,26
Kohle . . .	1,156	6,62 (Verlust)
Phosphor . .	11,722	6,13
Kieselerde . .	0,985	—
	98,158	100,00.

Der Rückstand (12) zeigte sich deutlich krystallisirt. Er bestand gröfstentheils aus silberweifsen, glänzenden, sehr magnetischen Nadeln. Da derselbe aber, wie es schien, immer noch mit kleinen Fragmenten der Hauptmasse (?) gemengt war, die sich selbst durch wiederholtes Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nicht fortschaffen liefsen, so lässt sich durch die Analyse kein sicherer Schluss auf seine Zusammensetzung machen. Jedenfalls dürfte derselbe im Wesentlichen aus Eisen, Nickel und Phosphor bestehen, und die Kohle nur mechanisch beigemengt seyn.

2) Gediegen Eisen. Ist bis jetzt nur in zwei Meteorsteinen nachgewiesen worden, nämlich in dem von Scriba (New-York) und in dem von Walker-County (Alabama). Nach Shepard soll es ein ganz reines Eisen, wenigstens frei von Nickel, Chrom und Kohle seyn. Der meteorische Ursprung des Eisens vom erstgenannten Fundorte blieb lange zweifelhaft, kann es aber kaum länger seyn, seitdem das Eisen von Walker-County entdeckt wurde. Dieses findet sich als 165 Pfund schwere Masse in einer öden Gegend, in welche es jedenfalls nicht durch Menschenkraft versetzt wurde. Specif. Gew. = 7,26 — 7,5.

3) Kohlenstoff-Eisen (natürlicher Stahl, Meteorstahl). Soll in den Meteorsteinen von Randolph County und Bedford County in Nord-Amerika vorkommen, und sich durch sehr krystallinische Structur auszeichnen. Ein nickelhaltiges Kohlenstoff-Eisen (Nickelstahl) von röthlich grauer Farbe und einem specif. Gew. = 7,117 findet sich angeblich im Eisen von Otsego County (New-York). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

4) Phosphor-Nickeleisen, von Shepard Dyslytit genannt, ist das schwärzlich braune Pulver, welches bei der Auflösung der meisten Meteoreisen in Säuren als Rückstand bleibt, und dessen Menge von 0,25 bis 2,25 Proc. steigt. Aufser jenen Hauptbestandtheilen mitunter Magnesium, Silicium u. s. w. enthaltend, wie bereits beim Nickeleisen (1) angeführt wurde. Ein Phosphor-Nickeleisen, welches in stahlgrauen Blättchen und Körnern im Steine von Arva vorkommt und, nach Patera, aus 87,20 Eisen, 4,24 Nickel, 7,26 Phosphor und etwas Kohlenstoff besteht, ist von Haidinger Schreibersit genannt worden.

5) Graphit. In dem Meteoreisen von Cocke County, Tenessee, und dem von Seeläsgen bei Schwibus nachgewiesen.

6) Schwefel. Kleine Körner gediegenen Schwefels wurden im Meteorsteine von Bishopville gefunden.

7) Magnetkies. G. Rose erkannte dieses Mineral im Meteorstein von Juvenas. Shepard fand es in den Meteorsteinen von Richmond und Cocke County (Tenessee) als Krystalle, welche eine Combination der sechsseitigen Säule mit zwei hexagonalen Pyramiden und dem basischen Flächenpaare sind. Specif. Gew. = 4,454. In dem Meteoreisen von Seeläsgen sind cylindrische Kerne eines körnigen Sulfurets von bräunlich speisgelber Farbe eingewachsen. Specif. Gew. = 4,787. Nach Rammelsberg ist dieses Sulfuret Schwefeleisen, jedoch nicht eigentlicher Magnetkies, sondern FeS. Diese Verbindung soll, nach Fischer, auch im Meteoreisen von Braunau vorkommen. Eisensulfuret — Magnetkies oder FeS — scheint, wenn auch meist in geringer Menge, in vielen Meteorsteinen als Gemengtheil aufzutreten.

8) Schreibersit. So nennt Shepard ein Mineral aus dem Stein von Bishopville, welches bräunlich schwarze Körner oder ge-

streifte Prismen von unvollkommnem Metallglanz bildet, und im Wesentlichen aus einem Chromsulfuret bestehen soll. Vor dem Löthrohre reagirt es deutlich auf Schwefel und Chrom, zugleich aber zeigt es auch einen beträchtlichen Eisengehalt, der, nach Scheerer, von beigemengtem Magnetkies herrührt.

9) Magneteisen. Nach Scheerer in dem von Säuren nicht gelösten Rückstande einiger Meteoreisen enthalten. Berzelius fand es im Steine von Alais.

10) Chromeisen. Sein Vorkommen in einigen Meteorsteinen ist unzweifelhaft. Im Stein von Ensisheim findet es sich in Krystallen, welche eine Combination des Octaëders mit dem Rhombendodekaëder sind.

11) Olivin. Ein Gemengtheil vieler Meteorsteine. Besonders ausgezeichnet und in beträchtlicher Menge in der bekannten sibirischen, von Pallas entdeckten Meteoreisenmasse vorkommend. Dieser Olivin besteht, nach Walmstedt, aus 40,83 Kieselerde, 47,74 Talkerde, 11,53 Eisenoxydul, 0,29 Manganoxydul nebst Spuren von Kalkerde und Thonerde. Später hat Berzelius 0,17 Zinnoxyd darin nachgewiesen. Die Olivine anderer Meteorsteine besitzen einen geringen Nickelgehalt.

12) Chladnit. Soll ein Talkerdeselikat von wahrscheinlich anderer Zusammensetzung als der Olivin seyn. Bildet mehr als Zweidrittel des Steins von Bishopville. Unvollkommne Krystalle, zuweilen fast 1 Zoll im Durchmesser, an denen sich ein monoklinoëdrisches Prisma erkennen lässt. Spaltbar unter Winkeln von 60° und 120°. Farbe weifs; Glasglanz. Härte wie Orthoklas, mitunter etwas gröfser. Specif. Gew. = 3,116. Schmilzt vor dem Löthrohr mit Phosphoressenz zu einem weifsen Email.

13) Augit. In vielen Meteorsteinen, wie z. B. in denen von Blansko in Mähren, Chantonnay (?), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen, Juvenas u. s. w. theils als mineralogisch erkennbarer Gemengtheil auftretend, theils durch die chemische Analyse auf seine Anwesenheit schliefsen lassend.

14) Labrador. Die Analysen mehrerer Meteorsteine, namentlich der von Richmond (Virginien), Chateau-Renard, Klein-Wenden bei Nordhausen u. s. w. führen darauf, dass diese Feldspathart einen ihrer Gemengtheile bilde.

15) Anorthit. Im Meteorsteine von Juvenas, wie Shepard vermuthet und Rammelsberg nachgewiesen hat.

16) Oligoklas. Die Meteorsteine von Blanska, Chatonnay und Utrecht scheinen Oligoklas zu enthalten.

17) Jodolith. Unter diesem Namen führt Shepard ein chemisch nicht näher untersuchtes Silikat auf, welches in dem Meteorstein von Bishopville vorkommt. Es bildet derbe, rundlich eckige Körner von dreifachem Blätterdurchgange, blass smalteblauer Farbe, Glasglanz und Feldspathärte. Vor der Löthrohr leicht und mit Kochen zu einem blasigen, ungefärbten Glase schmelzend. Von Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegt.

18) Glimmer. Soll in kleinen bräunlich grauen Blättchen im Nickeleisen eines Meteorsteines von Weston eingewachsen vorkommen.

19) Sphenomit. Bräunlich graue, dünne tafelartige Krystalle in den Augitkrystallen des Steins von Juvenas eingewachsen. Nach seiner Reaction vor dem Löthrohr ein sphenähnlicher Körper.

20) Apatoid nennt Scheerer ein in den Steinen von Richmond und Bishopville sparsam eingewachsenes Mineral, welches in seinem Aeufseren — es bildet gelbe Körner — einige Aehnlichkeit mit Apatit zeigt, aber keine Phosphorsäure enthält.

21) Apatit scheint in geringer Menge, als gelblich grüne Körner, im Stein von Richmond vorhanden zu seyn.

22) Verschiedene Salze. Durch Wasser aus einigen Meteorsteinen in geringer Menge extrahirbar. Shepard führt folgende an: schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Nickeloxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, unterschwefligsaures Natron, unterschwefligsaure Talkerde, Eisenchlorid, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium. Dieselben dürften gröfstentheils Producte von Zersetzungen seyn, welche die Meteorsteine erlitten haben, seitdem sie sich in unserer Atmosphäre befinden. — Berzelius fand, dass der Meteorstein von Alais im Wasser zerfällt, indem die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, nebst einem organischen Stoff und etwas Nickelsalz daraus extrahirt wurden. *Th. S.*

Meteorschleim. Obwohl das Niederfallen meteorischer Massen von flüssiger, schaum- oder gallertartiger Beschaffenheit an mehreren Orten mit unzweifelhafter Sicherheit beobachtet worden ist[1], so hat man doch von der chemischen Constitution dieser Substanzen bisher fast so gut wie gar keine Kenntniss erlangt. Ein Hauptgrund hiervon ist der, dass dieselben alle von mehr oder weniger flüchtiger Natur zu seyn scheinen, wodurch sie bereits kurze Zeit nach ihrem Niederfallen wieder verschwinden. Eine im Jahre 1815 in der Nähe von Gotha niedergefallene Meteormasse dieser Art, deren Fall durch einen jungen Mann Namens Koch beobachtet wurde[2], war von gallertartiger Consistenz und, im Mondlichte besehen, von dunkelgrauer Farbe. Ihr Geruch im frisch gefallenen Zustande war schwefelleberähnlich, zugleich aber niesenerregend. In der warmen Hand zerlief sie zu einer dicken Flüssigkeit, welche schnell verdunstete und dabei einen starken Geruch, wie von brennenden Phosphor-Schwefelhölzchen, verbreitete. Eine Quantität dieser Masse, etwa so grofs wie ein Taubenei, in ein rothes Schnupftuch gethan, war nach einigen Stunden mit Zurücklassung eines scharf begränzten Fleckes verdunstet. Der Fleck liefs sich auswaschen, ohne dass sich die Farbe des Tuches verändert zeigte. Aus dieser Beschreibung scheint hervorzugehen, dass diese meteorische Substanz schwefel- und phosphorhaltig war, dass sie keine freie starke Säure und vielleicht auch kein — oder doch nur wenig — Wasser enthielt. *Th. S.*

Meteorstahl nennt man sowohl das natürlich vorkommende meteorische Kohlenstoff-Eisen (s. Meteorische Mineralien) als auch einen künstlichen Stahl, dem eine kleine Quantität Nickel zugesetzt wurde. Ein solcher nickelhaltiger Stahl soll sich durch Zähigkeit und Härte auszeichnen, zugleich aber dem Rosten sehr unterworfen seyn. *Th. S.*

[1] Gehler's physikal. Wörterb., Bd. VI, S. 2096. — [2] Annalen der Physik, Bd. XXXVI, S. 315.

Meteorstaub. Dass die mehrfach beobachteten sogenannten Staubregen oder Staubfälle tellurischen Ursprungs seyen, liegt jedenfalls viel näher, als ihnen eine ähnliche Entstehung wie den Meteorsteinen zuzuschreiben. Nach Gibbs[1]) besteht ein auf ein Schiff im atlantischen Ocean niedergefallener Meteorstaub, nach Abzug von 18,53 Proc. Wasser und organischer Substanz, aus 45,580 Kieselerde, 20,547 Thonerde, 9,388 Eisenoxyd, 4,222 Manganoxyd, 11,771 kohlensaurer Kalk, 2,209 Talkerde, 3,645 Kali, 2,332 Natron und 0,306 Kupferoxyd. Ehrenberg hat in einigen solcher Staubarten Infusorienreste nachgewiesen, und die Ansicht begründet, dass heftige Stürme Staubmassen auf grofse Strecken, mitunter von dem Festlande eines Welttheiles bis zu dem eines anderen fortführen. *Th. S.*

Meteorsteine. Die aus der Atmosphäre auf unseren Erdkörper herabgefallenen mineralischen Massen, von denen wir annehmen müssen, dass sie keines tellurischen Ursprungs sind, nennt man Meteorsteine oder Aërolithe. Alle Meteorsteine sind Mineralgemenge, und zwar durch die Art ihrer Gemengtheile — der meteorischen Mineralien (s. d.) — mehr oder weniger verschieden von einander. Als Beispiele dieser verschiedenen Zusammensetzung mögen die folgenden Angaben dienen.

Der unter dem Namen Pallas'sche Masse — nach seinem Entdecker Pallas — bekannte sibirische Meteorstein besteht gröfstentheils aus Nickeleisen, welches Olivinkörner einschliefst.

Der Meteorstein von Klein-Wenden bei Nordhausen ist, nach Rammelsberg, ein Gemenge von Olivin, Augit und Labrador, in welches Nickeleisen (etwa 20 Proc.) nebst etwas Magnetkies (Eisensulfuret) und Chromeisen eingesprengt sind.

Der M. von Blansko in Mähren enthält, nach Berzelius, ungefähr 17 Proc. Nickeleisen, 42 Proc. Olivin, $^3/_4$ Proc. Chromeisen nebst Zinnstein (Zinnoxyd) und gegen 40 Proc. eines Silicat-Gemenges, welches Rammelsberg als aus Augit und Oligoklas bestehend betrachtet. Der M. von Chantonnay hat eine ähnliche Zusammensetzung.

M. von Chateau-Renard. Nach Dufrenoy fast zur Hälfte seiner Masse aus Olivin bestehend; Nickeleisen etwa 10 Proc. Das Uebrige scheint hauptsächlich Augit und Labrador zu seyn.

M. von Utrecht. Die Untersuchung desselben durch v. Baumhauer ergiebt ein Gemenge von Olivin, Augit, Oligoklas, Nickeleisen (10 Proc.) und Magnetkies.

M. von Macedonien. Nach Berzelius: ein Silicatgemenge, in welchem ein olivinartiges Mineral, Nickeleisen und Magnetkies eingesprengt sind.

M. von Richmond in Virginien. Fast zu Zweidrittel seiner Masse Olivin; ferner Labrador, Nickeleisen, krystallisirter Magnetkies und etwas phosphorsaurer Kalk (Shepard).

M. von Lontalax bei Wiborg in Finnland. Nach Nordenskjöld: Olivin, Leuzit (?) und etwas magnetisches Eisen, verbunden durch eine graue lavaartige Substanz.

M. von Juvenas. Nach G. Rose: krystallisirter Augit mit Anorthit und Magnetkies.

[1]) Annalen der Physik, Bd. LXXI, S. 567.

Alle Meteorsteine sind auf ihrer Oberfläche, wo kein frischer Bruch vorhanden ist, mit einer dünnen schwarzen, mehr oder weniger glänzenden Rinde umgeben, die sich bei näherer Untersuchung als eine geschmolzene (verschlackte) Masse zu erkennen giebt. Dass dieselbe das Product einer starken, aber schnell vorübergehenden Erhitzung ist, welcher die Steine während ihres sehr beschleunigten Falles durch unsere Atmosphäre ausgesetzt waren, scheint keinem Zweifel unterworfen. Ob aber der Grund dieser Erhitzung ausschliefslich der Friction zwischen der Luft und dem darin mit aufserordentlicher Geschwindigkeit fortbewegten Steine zugeschrieben werden kann, oder noch in anderen Umständen zu suchen ist, lässt sich vor der Hand nicht beantworten. Mehrere Meteorsteine, deren Fall beobachtet wurde, hat man in einem erhitzten, mitunter glühendem Zustande gefunden, wie denn auch das Leuchten derselben während ihres Falles einen Beweis für einen solchen Zustand abgiebt. Die sogenannten Sternschnuppen sind fallende Meteormassen. Man hat zahlreiche Beobachtungen über die Erscheinungen gesammelt, welehe die Meteorsteinfälle begleiten. Ueber diesen in das Gebiet der Physik gehörigen Gegenstand, so wie über manches andere hierher Gehörige, findet man eine Uebersicht in Gehler's physikal. Wörterb. Bd. VI, S. 2084.

Shepard hat in seiner oben citirten Abhandlung sämmtliche bisher in den Meteorsteinen nachgewiesenen chemischen Elemente zusammengestellt, und zwar zu einer Reihe, welche nach dem Grade der Häufigkeit ihres Vorkommens geordnet ist. Diese Reihe ist folgende: Eisen, Nickel, Magnesium, Sauerstoff, Kiesel, Schwefel, Calcium, Aluminium, Chrom, Natrium, Kalium, Kobalt, Kohle, Phosphor, Chlor, Mangan, Zinn, Kupfer, Wasserstoff (?), Titan, Arsenik. Wir erblicken hierin Stoffe, welche auch in unserer Erdkruste mit vorzugsweiser Häufigkeit auftreten, obwohl hier in anderer Reihe. Wenn schon dieses letztere Verhältniss die Meteorsteine im Ganzen als wesentlich verschieden von unseren Gebirgsarten herausstellt, so geschieht dies noch mehr durch das häufige Vorkommen metallischen Eisens und Nickels, welches dem uns zugänglichen Theile des Erdinnern ganz fremd ist. Welchen Ursprung die Meteorsteine haben, gehört nicht in den Kreis der Betrachtungen des Chemikers.

Die zahlreichste Sammlung von Meteorsteinen befindet sich in dem kaiserlichen Mineralien-Cabinete zu Wien. Partsch[1]) hat dieselbe beschrieben. Es waren damals 94 Meteorsteinstücke verschiedener Fundorte darin vorhanden.

In Betreff der Literatur über Meteorsteine und Meteorsteinfälle möge noch Folgendes angeführt werden. Die chemische und chemisch-mineralogische Beschaffenheit der Meteorsteine, wie sie sich aus den Untersuchungen verschiedener Chemiker ergiebt, hat Rammelsberg in seinem Handwörterbuche, unter Anführung der wichtigsten Quellen, dargelegt. Wichtige Aufzeichnungen über Meteorsteinfälle sind von Chladni in mehreren Aufsätzen publicirt worden, welche sich theils in Gilbert's, theils in Poggendorff's Annalen befinden, und nach Chladni's Tode durch v. Hoff (ebenfalls in Poggendorff's Annalen) fortgesetzt worden sind. Als besondere Werke über Meteor-

[1]) Die Meteoriten oder vom Himmel gefallenen Stein- und Eisenmassen im k. k. Hof-Mineralien-Cabinete zu Wien. (1843.)

steine verdienen vorzugsweise genannt zu werden: Chladni, über Feuermeteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen (Wien 1819); v. Schreiber, Beiträge zur Geschichte und Kenntniss meteorischer Stein- und Metallmassen (Wien 1820). Ein Literatur-Verzeichniss findet man in H. Kratter's Versuch einer Entwickelung der Grundbegriffe, die Meteorsteine und ihren Ursprung betreffend (Wien 1825). *Th. S.*

Meter wird die Einheit des französischen Längenmaafses, der 40 Millionste Theil der Länge des Erdmeridians, genannt (s. Maafs, S. 5). *V.*

Meterythrin syn. mit Telerythrin.

Meth wird die durch Gährung von Honig gewonnene Flüssigkeit genannt, welche besonders in Polen und Westpreufsen als Getränk benutzt wird. Man löst zu dem Zwecke Honig in Wasser auf, kocht auf, schäumt ab, und setzt etwas Hefe oder Malzschrot zu und lässt vergähren. Häufig setzt man etwas Gewürz zu. Die vergohrene klare Flüssigkeit zieht man auf reine Fässer. Jung hat sie einen starken Geschmack nach Honig, der sich aber mit dem Alter vermindert. Häufig wird der Meth mit Most von Aepfeln, oder mit Wein, Bier, auch wohl mit Essig versetzt und dann Wein-, Bier-Meth u. s. w. genannt. *V.*

Methionsäure[1]). Zersetzungsproduct des neutralen schwefelsauren Aethyloxyds durch Wasser; von Liebig entdeckt.

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, den man in einer Kältemischung abkühlt, so entsteht neutrales schwefelsaures Aethyloxyd $C_4H_5O . SO_3$, welches beim Stehen mit Wasser in Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure (Aetherunterschwefelsäure) zerfällt, wobei indessen jedesmal eine gewisse Menge von Methionsäure gebildet wird. Kocht man das durch Zusammenbringen von Aether und wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Product mit Wasser, so zerfällt die Aetherschwefelsäure in Alkohol und freie Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit neben freier Schwefelsäure nur Isäthionsäure und Methionsäure gelöst enthält. Neutralisirt man hierauf mit kohlensaurem Baryt und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so scheiden sich bei langsamem Verdampfen, bevor die Lösung sehr concentrirt geworden ist, Krystalle von methionsaurem Baryt aus, und in der Flüssigkeit bleibt der viel leichter lösliche isäthionsaure Baryt gelöst. Durch Zusatz von Weingeist fällt man aus der Lösung den noch gelösten Theil des methionsauren Baryts.

Die Methionsäure stellt man aus dem methionsauren Baryt durch Behandlung mit Schwefelsäure dar. Man versetzt die Lösung dieses Salzes mit einer genau ausreichenden Menge von Schwefelsäure, filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, dampft die Lösung anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade ein, und erhält sie hierbei als eine dicke, sehr saure Flüssigkeit, welche sich ohne Zersetzung kochen lässt. Die Zusammensetzung der Methionsäure wurde nicht bestimmt.

[1]) Liebig in Annalen der Pharm. Bd. XIII, S. 35, und Annales de Chim. et de Phys. [2] T. LIX. p. 184. — Redtenbacher in Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 356. — Wetherill in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 122.

Von den Salzen dieser Säure ist nur der methionsaure Baryt $2BaO . C_2H_6O_2 . 4SO_3$ untersucht. Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte Barytsalz wird nochmals in Wasser gelöst, und durch abermaliges Fällen mit Weingeist in feinen weifsen, permutterglänzenden Blättchen erhalten, welche dem chlorsauren Kali im Aussehen gleichen. Es löst sich in 40 Thln. kaltem, leichter in heifsem Wasser, nicht in Weingeist. Die Auflösung wird durch kein Metallsalz gefällt. Das Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht, färbt sich in höherer Temperatur gelb, giebt Wasser, schwefelige Säure und Schwefel aus und hinterlässt schwefelsauren Baryt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es, ohne dass schwefligsaures Kali entsteht, zersetzt. Die Zusammensetzung des Barytsalzes wurde gefunden:

	Aeq.	Berechnet	Gefunden		
			Liebig	Redtenbacher	Wetherill
Kohlenstoff .	2	3,46	3,53	3,42	2,78
Wasserstoff .	6	1,73	1,80	1,78	1,93
Sauerstoff . .	2	4,61	—	—	—
Schwefelsäure .	4	46,11	—	46,22	—
Baryt	2	44,09	—	—	44,25
		100,00			

Stkr.

Methol (Holzgeistöl) bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist ein beständiger Begleiter des rohen Holzgeistes, aus welchem es von Kane[1]) und von Weidmann und Schweizer[2]) abgeschieden und analysirt wurde.

Formel: $C_{12}H_9$.

Zur Darstellung desselben löst man, nach Kane, in käuflichem Holzgeist Chlorcalcium bis zur Sättigung auf, unterwirft die syrupdicke Lösung einer Destillation aus dem Wasserbade, und trennt aus dem, bei dieser Temperatur erhaltenen Destillate, welches aus Methol, wenig Methyloxydhydrat und einigen anderen Beimengungen des rohen Holzgeistes besteht, das erstere durch fractionirte Destillation. Die Vorlage wird gewechselt, sobald eine ölförmige Flüssigkeit übergeht und der Siedepunkt auf etwa 175° gestiegen ist.

Weidmann und Schweizer benutzen zur Darstellung des Methols ebenfalls das obige, bei der Siedhitze des Wasserbades übergegangene Gemenge, welches sie Xylit nennen (vergl. d. Art. Methyloxydhydrat). Sie unterwarfen dasselbe mit einem gleichen Gewicht Schwefelsäure der Destillation, und befreiten das erhaltene Methol von beigemengtem schwefelsauren Methyloxyd durch Rectification, wobei nur das zuletzt Uebergehende aufgefangen wurde (vergl. d. Art. Mesit und Mesiten).

Die Eigenschaften des Methols sind ziemlich unvollständig bekannt. Nach Kane bildet es ein farbloses Oel von aromatischem, harzartigem Geruch, welches sich durch Einwirkung von Luft und Licht färbt und dabei Sauerstoff aufnimmt. Weidmann und Schweizer beschreiben es als eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft nicht verändert, und einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es ist leichter als Wasser, löst sich nicht darin auf und kann bei etwa 175° unverändert überdestillirt wer-

1) Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 168. — 2) Annal. der Physik, Bd. XLIII, S. 599, und Bd. L, S. 291.

den. Der Umstand, dass das Methol, dessen Siedepunkt so hoch liegt, schon bei einer Temperatur, welche 100^0 nicht erreicht, aus dem mit Chlorcalcium gesättigten Holzgeist abgeschieden werden kann, ist bereits bei der Darstellung des Methyloxydhydrats erklärt worden.

Da Weidmann's und Schweizer's Analysen des Methols in hohem Grade von einander abweichen, so müsste die oben aufgestellte Formel aus der Zusammensetzung des metholschwefelsauren Kalkes, von welchem jedoch nur eine Analyse gemacht worden ist, abgeleitet werden. Aus diesem Grunde dürfte die obige Formel noch nicht als ganz feststehend zu betrachten seyn, und da eine grofse Aehnlichkeit zwischen dem Methol, dem Kautschin und dem früher von Reichenbach unter dem Namen Eupion beschriebenen Kohlenwasserstoff, welcher bei 169^0 siedet, nicht zu verkennen ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei einer sorgfältigen Vergleichung dieser Körper ihre Identität herausstellen wird.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf das Methol ein; es bildet sich dabei unter reichlicher Salzsäureentwickelung eine dunkelbraune, dickliche, schwere Flüssigkeit, die aber nicht näher untersucht ist.

Wird Methol mit Schwefelsäure zusammengeschüttelt, so vermindert es sich allmälig, und die Schwefelsäure schwärzt sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Setzt man nach einigen Tagen Wasser hinzu, so bilden sich drei Schichten. Die untere wässerige Schicht ist fast farblos und enthält Metholschwefelsäure; die beiden oberen Schichten bestehen aus unzersetztem Methol, welches abdestillirt werden kann, und aus einem Zersetzungsproducte des Methols, welches Weidmann und Schweizer Metholharz nennen, und für welches sie die Formel $C_{24}H_{16}O$ aufstellen.

Das Verhalten der Alkalien gegen Methol ist nicht untersucht worden. Bei der Behandlung des sog. Xylits erhielten aber Weidmann und Schweizer einige ölförmige Producte (Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz), welche Gemenge von verschiedenen Körpern mit Oxydationsproducten des Methols zu seyn scheinen. *Str.*

Metholharz s. **Methol**.

Metholschwefelsäure ist im freien Zustande noch nicht näher bekannt; Weidmann und Schweizer beobachteten einmal zufällig in einem Gemisch von Methol und Schwefelsäure die Bildung kleiner Krystalle, die sie für diese Säure halten, und für welche sie die Formel $HO \,.\, SO_3 + C_{12}H_9\, SO_3$ aufstellen.

Das Kalksalz: $CaO \,.\, SO_3 + C_{12}H_9SO_3$, wird erhalten, wenn man Methol und Schwefelsäure einige Zeit unter häufigem Schütteln in Berührung lässt, darauf Wasser zusetzt, und die untere wässerige saure Schicht mit Kalk sättigt. Die Lösung wird filtrirt, bei gelinder Wärme abgedampft und aus dem Rückstand, welcher aus Gyps und methylschwefelsaurem Kalk besteht, der letztere mit Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung schiefst das Salz in grofsen Krystallen an. Es löst sich leicht in Wasser und wird beim Kochen der Lösung nicht zersetzt. Beim Erhitzen geht zuerst Methol über, später schwärzt sich die Masse und es entwickelt sich schweflige Säure. *Str.*

Methyl [1]), Radical des Holzgeistes und anderer Methylverbindungen, von Kolbe entdeckt. Formel: C_2H_3.

Dieser gasförmige Körper entsteht, nach Frankland [2]), durch directe Zersetzung von Jodmethyl durch Zink (nach dem im Art. Aethyl Suppl. S. 68 beschriebenen Verfahren), wenn man beide in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt. Es bilden sich dabei Jodzink und Methyl, welches letztere zum Theil als Gas in der Röhre comprimirt ist, zum Theil mit dem Zink eine chemische Verbindung, das Methylzink, eingeht (s. d. weiter unten). Beim Oeffnen der Röhre entweicht das freie Methylgas in reichlicher Menge und lässt sich leicht über Quecksilber auffangen.

Dieselbe Verbindung wird durch Elektrolyse der Essigsäure erzeugt, wenn man den galvanischen Strom einer Bunsen'schen Kette von vier Elementen durch eine mäſsig concentrirte wässerige Lösung von essigsaurem Kali gehen lässt (Kolbe [3]). Sind dabei die Elektroden Platinplatten, so scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff in reichlicher Menge ab, und am positiven Pol entwickeln sich Methylgas und Kohlensäure, von welcher ein Theil gasförmig entweicht, ein Theil als kohlensaures Kali zurückbleibt. Späterhin, wenn die Salzlösung an essigsaurem Kali ärmer und an kohlensaurem Kali reicher wird, tritt auch Sauerstoff am positiven Pol auf, anfangs jedoch keine Spur davon. Diese Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{KO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + HO = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl}} + H + CO_2 + KO\,.\,CO_2.$$

Zur Darstellung des reinen Methyls auf dem letzteren Wege ist es nothwendig, die am positiven Pol auftretenden gasförmigen Producte von dem am andern Pole frei werdenden Wasserstoff gesondert zu erhalten, da die Gase, einmal gemengt, sich mechanisch nicht mehr trennen lassen. Man bedient sich dazu folgender Vorrichtung. Auf eine runde poröse Thonzelle wird ein an beiden Seiten offener kleiner Glascylinder von gleichem Durchmesser durch einen umgelegten Kautschuckstreifen luftdicht befestigt, die Zelle alsdann mit der Auflösung von essigsaurem Kali so weit gefüllt, dass dieselbe die Stelle, wo Glas und Thonzelle sich berühren, um wenigstens ein Zoll überragt, und darauf die obere Oeffnung durch einen gut passenden Kork luftdicht verchlossen. In dem Korke befindet sich, ebenfalls luftdicht (in einer dünnen Glasröhre) eingekittet, der Leitungsdraht, an welchem ein dünnes rundes Platinblech (als Elektrode) befestigt ist, das demnach gleichzeitig mit dem Kork in die Zersetzungszelle eingesenkt ist. Auſserdem umschlieſst der Kork noch das Gasleitungsrohr. Die ganze Vorrichtung steht in einem weiteren offenen Glasgefäſs, darin von einem cylindrisch gebogenen Kupferblech (die andere Elektrode) umschlossen, welches ebenfalls in einen Draht ausläuft. Füllt man darauf das äuſsere Gefäſs mit einer Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Höhe der Flüssigkeitssäule in der inneren Zelle, und elektrolysirt auf die

[1]) Das gasförmige Product von der Zusammensetzung des Methyls, welches Frankland und Kolbe durch Zersetzung von Cyanäthyl vermittelst Kalium (beide nicht ganz wasserfrei) erhielten und unter dem Namen Methyl beschrieben haben (Annalen der Chemie, Bd. LXV. S. 269), ist späterhin von denselben als Aethylwasserstoff: $(C_4H_5)\,.\,H$ (mit dem Methyl isomer), erkannt worden.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. LXXI. S. 213. — [3]) Annalen der Chemie, Bd. LXIX. S. 279.

Weise, dass der positive Pol der Kette mit dem Platinblech in der inneren Zersetzungszelle in Contact steht, so entweichen Methylgas und Kohlensäure im raschen Strom durch die in den Kork eingesetzte Gasleitungsröhre. Um das Methylgas von der Kohlensäure zu trennen, lässt man das Gasgemenge durch einen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Kugelapparat treten — eine  förmig gebogene Glasröhre, an deren längerem Schenkel ein System neben einander liegender Kugeln geblasen ist. Da das Methylgas aufserdem noch durch eine geringe Menge eines riechenden Gases, welches durch rauchende Schwefelsäure zerstört wird (wahrscheinlich essigsaures Methyloxyd) verunreinigt ist, so muss das Gas weiter noch drei Liebig'sche sog. Kaliapparate durchstreichen, dessen ersterer mit rauchender Schwefelsäure, der zweite mit Kalilauge und der letzte wieder mit gewöhnlicher Schwefelsäure (zum Trocknen bestimmt) gefüllt ist.

Das so erhaltene reine Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, im Wasser fast unlöslich und auch im Alkohol wenig löslich, durch eine Kälte von — 16^0 nicht condensirbar, von 1,0365 specifischem Gewicht, nämlich

1 Vol. Kohlendampf . . .	0,8292
3 „ Wasserstoff . . .	0,2073
1 Vol. Methyl	1,0365

Es verbrennt mit schwach bläulicher nicht leuchtender Flamme, ähnlich wie das Grubengas, mit dem es überhaupt eine grofse Aehnlichkeit besitzt. — Concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge sind ohne Einwirkung darauf. Das Methyl verbindet sich ferner nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor. Gleiche Volumina Chlor und Methyl, im Dunkeln gemischt und dann dem Tageslicht ausgesetzt, vereinigen sich ohne Volumverminderung. Das Product ist jedoch nicht Methylchlorür, sondern besteht aus einem Gemenge von gleichen Volumen Salzsäuregas und einem Gas, welches, wenn es eine einfache chemische Verbindung wäre, nach der Formel: $C_4\,H_5\,Cl$, zusammengesetzt seyn müsste, also mit Chloräthyl isomer wäre, von dem jedoch Frankland vermuthet, dass es ein Gemenge sey von unzersetztem Methyl und einem einfach gechlorten Methyl von der Formel: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.$. Letzteres Gas erhält man rein, wenn man 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl vermischt und dem zerstreuten Tageslicht aussetzt. Es bilden sich hierbei ohne Volumveränderung 2 Vol. Salzsäuregas und 1 Volum gechlortes Methylgas. (Der mit dem Methyl isomere Aethylwasserstoff, durch Zersetzung von Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser erhalten, liefert bei der Behandlung mit 2 Vol. Chlorgas unter bedeutender Volumverminderung neben Salzsäure eine ölige Flüssigkeit (Frankland[1]).

Die Erfahrung, dass jenes Methylgas nicht mit ähnlichen starken Affinitäten begabt ist, wie manche andere organische Radicale, hat mehrere Chemiker veranlasst, die Identität desselben mit dem in den Methylverbindungen hypothetisch angenommenen Methylradical in Abrede zu stellen, und jenes Gas vielmehr nur für eine polymere Verbindung zu halten. Gerhardt und Andere, gestützt auf mancherlei Thatsachen, huldigen der Ansicht, dass das Aequivalent des freien Me-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXVII, S. 239 ff.

thylgases durch die Formel $C_4 H_6$ auszudrücken sey. Obschon indessen manche Argumente für diese Annahme zu sprechen scheinen, so entbehrt auch die andere Ansicht ebensowenig der Begründung. Welche von beiden den Vorzug verdient, lässt sich gegenwärtig unmöglich bestimmen. Man ist daher wohl berechtigt, die einfachere Vorstellung, dass nämlich das Methylgas mit dem Radical der Methylverbindungen identisch sey, wenigstens so lange festzuhalten, bis erwiesen ist, dass das Aequivalent des freien Wasserstoffgases ebenfalls verdoppelt werden muss.

Verbindungen des Methyls. Das Methyl hat nicht nur in freier Form grofse Aehnlichkeit mit dem Wasserstoff, dessen Homolog es ist, sondern zeigt auch in seinen Verbindungen die gröfste Uebereinstimmung damit. Wenngleich die Verbindungen desselben mit den Haloiden die stark sauren Eigenschaften nicht besitzen, welche den entsprechenden Wasserstoffverbindungen eigenthümlich sind, so entbehren sie derselben doch keineswegs. Denn, wie Hofmann nachgewiesen hat (vergl. Art. Methylamin), vereinigt sich z. B. Jodmethyl direct mit dem Trimethylamin, ebenso wie Jodwasserstoffsäuregas und Ammoniak, zu einem neutralen Salz.

In wie hohem Grade das Methyl nebst seinen anderen Homologen befähigt ist, die Rolle des Wasserstoffs zu spielen, offenbart sich am deutlichsten bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, Arseniks, Antimons, Phosphors etc., in denen, wie es scheint, der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent gegen Methyl ausgetauscht werden kann, wobei die ursprüngliche Verbindung ihren chemischen Charakter im Allgemeinen nur wenig verändert. Dem Ammoniak entspricht das Trimethylamin (s. Methylamin), dem Arsenwasserstoff das homologe Kakodyl, dem Antimonwasserstoff das Stibmethyl, dem Phosphorwasserstoff die von Thénard entdeckten Methylphosphorverbindungen (s. unten). Diesen im freien Zustande wirklich gekannten zusammengesetzten copulirten Radicalen reihen sich von selbst die noch nicht isolirten hypothetischen Radicale ähnlicher Natur an, welche wir in den Formyl- und Acetylverbindungen annehmen müssen: nämlich $H^\frown C_2$ (Formyl) und $(C_2 H_3)^\frown C_2$ (Acetyl), so wie das in der Methyldithionsäure (s. d.) gedachte copulirte Radical $(C_2 H_3)^\frown S_2$, dessen entsprechende Wasserstoffverbindung: $H^\frown S_2$ freilich noch nicht bekannt ist, wenn man nicht das Wasserstoffsupersulfid als solches ansprechen darf.

Die Phosphormethyle entstehen nach P. Thénard[1]), welcher sie entdeckte, auf ähnliche Weise, wie die correspondirenden Wasserstoffverbindungen, nämlich durch Einwirkung von Methylchlorür auf Phosphorcalcium bei höherer Temperatur. Es sollen sich, nach den mangelhaften Angaben Thénard's, nicht weniger als fünf verschiedene Phosphormethyle bilden, von denen zwei feste Körper, die drei andern flüssig sind. Von den letzteren ist das eine eine starke Basis, welche durch Oxydation leicht in eine Säure von nicht näher ermittelter Zusammensetzung übergeht, das andere eine selbstentzündliche flüchtige Flüssigkeit, ersteres nach der Formel $C_6 H_9 P = (C_2 H_3)_3 P$, Trimethylphosphor, letzteres nach der Formel: $C_4 H_6 P = (C_2 H_3)_2 P$, Bimethylphosphor, zusammengesetzt.

[1]) Institut 1846. Nro. 602. — Comptes rendus de l'Acad. T. XXV p. 892; auch im Jahresberichte von Liebig und Kopp 1847 u. 1848 S. 645.

Der Bimethylphosphor, über dessen Abscheidung von den übrigen Producten die Angaben fehlen, ist nach Thénard eine farblose, durchsichtige, etwas dickliche, in Wasser unlösliche, stinkende Flüssigkeit, welche bei 250° siedet und an der Luft sich von selbst entzündet. Bei langsamer Sauerstoffabsorption verwandelt sie sich in eine krystallinische Säure von unbekannter Zusammensetzung. Sie vereinigt sich mit Salzsäuregas zuerst zu einer festen beständigen, krystallinischen Substanz, dann zu einer sauren, flüssigen, weniger beständigen Verbindung, zuletzt zerfällt sie und es entsteht das chlorwasserstoffsaure Salz der Basis $(C_2\ H_3)_3$ P nebst einem gelben, geruch- und geschmacklosen indifferenten Körper von der Zusammensetzung: $(C_2\ H_3)\ P_2$. — Die zuerst entstehende krystallinische Substanz: $(C_2 H_3)$ P . H Cl zeigt ein höchst merkwürdiges Verhalten gegen Wasser von verschiedenen Temperaturen. In Wasser von 0° löst sie sich unverändert auf; wird die Lösung aber erwärmt, so zerfällt die aufgelöste Verbindung unter Assimilation der Elemente des Wassers in dieselbe Säure, welche durch Oxydation der Base $(C_2\ H_3)_3$ P, des Trimethylphosphors, entsteht und einen gasförmigen Körper $C_2\ H_5$ P, d. i. Phosphorwasserstoffgas, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, $= \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}$ P. Letzterer verwandelt sich mit dem gleichen Volumen Sauerstoff in eine sehr saure Flüssigkeit, mit Salzsäuregas dagegen in eine krystallinische Substanz, woraus Wasser das Gas sogleich wieder entbindet.

Methylzink: $(C_2 H_3)$ Zn, ist von Frankland[1]) die entzündliche Substanz genannt, welche nach der Einwirkung von Zink auf Jodmethyl in höherer Temperatur nebst Jodzink zurückbleibt, wenn das gebildete Methylgas entfernt ist. Sie geht, wenn man diesen Rückstand in einem mit trockenem Wasserstoff gefüllten Apparate der trockenen Destillation unterwirft, als farblose durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äufserst widrigem Geruch über, welche sich in Berührung mit Luft entzündet, und dann mit glänzender, grünlich blauer Flamme verbrennt, unter Bildung eines weifsen Rauchs von Zinkoxyd. Sie theilt anderen brennbaren Gasen, z. B. Methylgas oder Grubengas, in denen sie abgedunstet ist, ihre Selbstentzündlichkeit nicht mit; angezündet verbrennen sie dann aber mit einer Flamme, aus der sich, ähnlich wie aus Arsenwasserstoff, eine schwarze metallische Schicht von Zink auf hineingehaltene kalte Körper niederschlägt. — Die Dämpfe des Methylzinks sind im hohen Grade giftig, und wirken eingeathmet besonders irritirend auf das Nervensystem.

Das Methylzink zersetzt Wasser wie Kalium mit solcher Heftigkeit, dass das Röhrchen, in welchem man es in Wasser bringt, unter dem Wasser rothglühend wird. Die Zersetzungsproducte sind Zinkoxyd und Methylwasserstoff (Grubengas): $(C_2 H_3)$ Zn + H O = Zn O + $(C_2 H_3)$ H, wodurch die directe Analyse Bestätigung erhält.

H. K.

Methyläther syn. mit **Methyloxyd**.

Methylal (Formal, Formomethylal), Zersetzungspro-

[1]) Annalen der Chemie Bd. LXXI. S. 213 ff.

duct des Holzgeist. Von Kane[1]) entdeckt, von Malaguti[2]) analysirt. Formel: $C_6H_8O_4$.

Unterwirft man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, der Destillation, so erfolgt eine heftige Reaction und man erhält eine Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Methylal, ameisensaurem Methyloxyd, unzersetztem Holzgeist, Aldehyd und Ameisensäure besteht.

Das Destillat fängt bei 40° an zu sieden und der Kochpunkt steigt allmälig auf 70—80°. Nur das zuerst Uebergehende wird aufgefangen, über Chlorcalcium rectificirt und mit eingesenktem Thermometer einer neuen Destillation unterworfen, wobei nur der Theil gesammelt wird, welcher bei 42° C. übergeht. Wird diese Operation im Kleinen ausgeführt, so lässt sich kaum eine Beimengung von essigsaurem Methyloxyd vermeiden, und aus diesem Grunde ist, nach Malaguti, der von Kane und von Dumas[3]) unter den Namen Formal und Formomethylal beschriebene und für dreibasisches ameisensaures Methyloxyd gehaltene Körper nichts anderes als ein Gemenge von Methylal mit ameisensaurem Methyloxyd.

Das Methylal bildet eine farblose, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,8551 specif. Gew. Es siedet unter 0,7615 M. Druck bei 42°C. und das specif. Gew. seines Dampfes beträgt 2,625. Es löst sich in drei Thln. Wasser und in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether, und kann aus der wässerigen Lösung durch Kali, theilweise auch durch Chlorcalcium abgeschieden werden.

Zu seiner Bildung nehmen 3 At. Methyloxydhydrat 2 At. Sauerstoff auf und zerfallen in 1 At. Methylal und 4 At. Wasser:

$$3\underbrace{C_2H_3O \cdot HO}_{\text{Methyloxydhydrat}} + 2O = \underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Methylal.}} + 4HO$$

Chlorgas wirkt anfangs sehr unbedeutend auf das Methylal ein, nach mehrstündigem Durchleiten erfolgt aber eine lebhafte Reaction, wobei sich ein grofser Theil der Substanz, ungeachtet aller Vorsichtsmaafsregeln, verflüchtigt. Wird der Rückstand mit Wasser behandelt, so löst er sich gröfstentheils darin auf, und es bleibt ein ölförmiger Körper zurück, der in Berührung mit Wasser allmälig in Kohlensesquichlorid und Ameisensäure zerfällt. *Str.*

Methylalkohol s. **Methyloxydhydrat.**

Methylamid syn. mit **Methylamin.**

Methylamin, Methylamid, Methyliak, Methamin. Organische Salzbase. Formel: $C_2H_5N = \left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} N$.

Das Methylamin wurde im Jahre 1849 von A. Wurtz[4]) entdeckt.

[1]) Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 175. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXX, p. 390. Auch im Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XVIII, S. 67.

[3]) Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 135.

[4]) A. Wurtz Compt. Rend. XXVIII, 223 und 323; XXIX, 169 und 203. XXX, 9. XXXII, 414. Ann. Ch. Phys. [3] XXX, 443. Ann. Ch. Pharm. LXXVI, 317. — Hofmann Phil. Trans. 1851. II, 357. Chem. Soc. Qu. J. IV, 304. Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 11. — Rochleder Ann. Chem. Pharm. LXIX, 120. — Wertheim Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 210. — Anderson Edinb. Trans. XXI, 57. Ann. Chem. Pharm. LXXVII, 341.

Er erhielt es bei der Zerlegung des cyansauren Methyloxyds, oder des mit demselben isomeren cyanursauren Methyloxyds, welches sich unter dem Einflusse der Alkalien in ähnlicher Weise spaltete wie die Cyansäure selbst:

$$\underbrace{HO\,.\,C_2NO}_{\text{Cyansäure.}} + 2\,(HO\,.\,KO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{C_2H_3O\,.\,C_2NO}_{\text{Cyansaures Methyloxyd.}} + 2\,(HO\,.\,KO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

Es entsteht neben Ammoniak bei gleicher Behandlung des Methylharnstoffs (s. d. unten):

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}} + 2\,(HO\,.\,KO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + \underbrace{H_3N + H_3N}_{\text{Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{C_4H_6N_2O_2}_{\text{Methylharnstoff.}} + 2\,(HO\,.\,KO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak.}} + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl liefert ebenfalls Methylamin:

$$\underbrace{C_2H_3I}_{\text{Jodäthyl.}} + H_3N = \underbrace{C_2H_5N,\,HI}_{\text{Jodwasserstoffsaures Methylamin.}}$$

allein neben dem Methylamin bildet sich die ganze Reihe methylirter Basen, nämlich Bimethylamin, Trimethylamin und endlich die Tetramethylammoniumbase, letztere in grofser Menge (Hofmann).

Das Methylamin ist endlich in mehreren Processen aufgefunden worden, welche sich noch nicht in einfachen Gleichungen darstellen lassen. Es entsteht neben anderen Producten bei der Einwirkung von Chlor auf Caffein (Rochleder), beim Kochen von Caffein mit Kalilauge (Wurtz), beim Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Kalihydrat zu einer Temperatur von 200° neben anderen Producten (Wertheim), und endlich gleichzeitig mit Propylamin bei ähnlicher Behandlung von Codein bei einer Temperatur von 120° bis 175° (Anderson).

Die Darstellung des Methylamins ist der des Ammoniaks vollkommen analog. Vollständig getrocknetes chlorwasserstoffsaures Methylamin, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt, wird in einer Retorte oder in einer Röhre mit zugeschmolzenem Ende der Destillation unterworfen und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen.

Das Methylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches sich einige Grade unter 0° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensirt, die in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Der Geruch desselben ist stark ammoniakalisch unter einer Beimischung des Geruchs nach faulen Fischen. Die Dampfdichte, bei 43° genommen, ist 1,08 (Izarn). Die theoretische Dampfdichte für 4 Vol. ist 1,0731. Die Reaction dieser Base ist stark alkalisch wie die des Ammoniaks; wie letzteres erzeugt es stark weifse Nebel, wenn sein Dampf mit den Dämpfen von Chlorwasserstoffsäure in Berührung kommt. Das Gas wird von dem gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäure zu einer weifsen, an der Luft zerfliefslichen, dem Salmiak analogen Salzmasse condensirt; mit dem halben Volumen Kohlensäure bildet

es eine, dem wasserfreien kohlensauren Ammoniak analoge weifse Masse. Es unterscheidet sich von dem Ammoniak durch die leichte Entzündlichkeit; es verbrennt mit gelblicher Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, denen bei vollkommenem Luftzutritt Cyan und Blausäure beigemengt seyn können.

Das Methylamingas ist das löslichste von allen Gasen. 1 Volum Wasser löst bei 12°,5 1150 Vol., bei 25° 960 Vol. Methylamingas. Die Lösung besitzt den Geruch und die Reaction des Gases. Sie zeigt gegen Metalloxyde das folgende Verhalten. Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfer-Salze werden von dem Methylamin gerade so gefällt wie von dem Ammoniak. Der weifse Zink- und der blaue Kupferniederschlag lösen sich gleichfalls im Ueberschusse wieder auf, der letztere unter Bildung einer ähnlichen azurblauen Flüssigkeit, wie sie beim Ammoniak entsteht. Cadmium-, Nickel- und Kobalt-Salze werden von dem Methylamin ebenfalls gefällt. Der Niederschlag ist aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Essigsaures Bleioxyd wird von der Methylaminlösung kaum getrübt, während das salpetersaure eine starke weifse Fällung giebt. Gegen Quecksilberoxydul- und Oxyd-Salze und gegen salpetersaures Silberoxyd verhält sich das Methylamin wie das Ammoniak. Aus der Lösung des gefällten Silberoxyds im Ueberschusse des Fällungsmittels setzt sich nach einiger Zeit ein schwarzer Körper ab, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Silber enthält und dem Knallsilber analog zu seyn scheint, übrigens nicht explosiv ist. Goldchlorid liefert eine gelbbraune Fällung, welche sich im Ueberschuss wieder auflöst. Platinchlorid giebt einen orangegelben, in Blättchen krystallisirenden Niederschlag, welcher indessen nur bei grofser Concentration der vermischten Flüssigkeiten entsteht.

Ueber die Constitution des Methylamins vergl. Artikel Basen, organische, Supplement, S. 468.

Verwandlungen des Methylamins. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zerlegt sich das Methylamingas in Cyanammonium, Blausäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas:

$$3\,C_2H_5N = NH_4.C_2N + HC_2N + C_2H_4 + H_6.$$

Chlor und Brom zersetzen das Methylamin unter Bildung von chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Salzen, während gleichzeitig gechlorte und gebromte Verbindungen entstehen, wahrscheinlich Bichlor- und Bibrommethylamin.

Auf Zusatz von Jod zu einer Lösung von Methylamin entsteht ein granatrother Niederschlag von Bijodmethylamin $C_2\,(H_3J_2)\,N$, während die fast farblose Lösung jodwasserstoffsaures Methylamin enthält. Das Bijodmethylamin ist nicht explosiv; es löst sich im Alkohol unter theilweiser Zersetzung. Auch Kali zerlegt es unter Bildung von Jodkalium und anderen noch nicht genau untersuchten Producten.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamingas scheint in zwei Stadien vor sich zu gehen, von denen jedoch nur die letzte vollkommen untersucht ist. Im Beginn der Reaction vermehrt sich das Volum des Gases nur äufserst wenig, während der Rückstand eine amidartige Verbindung zu enthalten scheint. Beim Erhitzen aber vermehrt sich das Volum beträchtlich und man hat, sobald die Einwirkung vollendet ist, reines Wasserstoffgas und Cyankalium: $C_2H_5N + K = KC_2N + H_5$.

Die Einwirkung des Kaliums auf das Methylamin liefert eine elegante Methode, diesen Körper zu analysiren.

Verbindungen des Methylamins. Chlorwasserstoffsaures Methylamin: $C_2 H_5 N, H Cl$. Eine wässerige Lösung des durch Kochen von cyansaurem oder cyanursaurem Methyloxyd mit Kalilauge erhaltenen Methylamingases in Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand in siedendem absoluten Alkohol gelöst, liefert beim Abkühlen der Lösung schöne grofse Blätter, welche im Augenblicke ihre Bildung stark irisiren. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin ist ein zerfliefsliches Salz. Etwas über 100^0 schmilzt es und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in weifsen dichten Dämpfen, welche sich an kalten Körpern als weifses Pulver anlegen. Versuche, aus dem chlorwasserstoffsauren Methylamin entweder durch Kaliumamalgam oder durch die galvanische Säule einen dem Ammoniumamalgam analogen Körper darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

Methylamin-Platinchlorid: $C_2 H_5 N, H Cl + Pt Cl_2$. Goldgelbe Schuppen, in heifsem Wasser löslich und daraus beim Erkalten krystallisirend. Unlöslich in Alkohol.

Methylamin-Goldchlorid: $C_2 H_5 N, H Cl + Au_2 Cl_3$. Prachtvolle, goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche man durch Abdampfen einer Mischung von Goldchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Methylamin erhält.

Methylamin-Quecksilberchlorid: $C_2 H_5 N, H Cl + Hg Cl$. Grofse Krystalle, durch Abdampfen einer Mischung von gleichen Aequivalenten der beiden Salze erhalten.

Bromwasserstoffsaures Methylamin: $C_2 H_5 N, H Br$. Zerfliefsliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, welches aus letzterem in grofsen, fettglänzenden Blättern anschiefst.

Jodwasserstoffsaures Methylamin: $C_2 H_5 N, H I$. Farblose Blätter, die sich an der Luft bräunen; sehr zerfliefslich und löslich in Wasser und Alkohol.

Schwefelsaures Methylamin. In Wasser und Alkohol äufserst löslich. Krystallisirt nicht.

Salpetersaures Methylamin: $C_2 H_5 N, HO . NO_5$. Lange, dem salpetersauren Ammoniak ähnliche Prismen, welche man durch directe Sättigung von Methylamin mit Salpetersäure erhält. Die Krystalle sind sehr zerfliefslich und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation zerlegen sie sich unter Bildung von gasförmigen Producten und ölartigen Tropfen, welche im Wasser unlöslich sind.

Oxalsaures Methylamin: $C_2 H_5 N, HO . C_2 O_3$, wird durch Sättigung von Methylamin mit Oxalsäure erhalten. Schwierig krystallisirbares Salz. Durch Destillation verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxamid: $C_2 H_4 N, C_2 O_2$, welches sich im Hals der Retorte in langen, schönen Nadeln sublimirt. Dieselbe Substanz erhält man mit grofser Leichtigkeit, wenn man das Methylamin auf Oxalsäure-Aether einwirken lässt. Das Methyloxamid schlägt sich als weifser Krystallbrei nieder, der aus siedendem Wasser oder aus Alkohol worin er weniger löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Beim Sieden mit den

Alkalien wird Alkohol und Ammoniak regenerirt. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt diese Substanz.

Saures, oxalsaures Methylamin, wird durch Zusatz von Oxalsäure zu dem neutralen Salze erhalten; es krystallisirt leichter als letzteres. Beim Erhitzen auf 160° verwandelt sich dieses Salz in

Methyloxaminsäure, welche theilweise im Rückstand bleibt, und theilweise sich als krystallinisches Sublimat in der Retorte anlegt. Diese Säure bildet sich jedoch nur in geringer Menge, indem ein Theil der Oxalsäure in der Form von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser entweicht, während das zurückbleibende neutrale Salz in Methyloxamid übergeht. Nach Beendigung der Operation löst man den Rückstand und das Destillat in siedendem Wasser, sättigt mit Kreide und verdampft die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die so erhaltene Masse ist methyloxaminsaurer Kalk, nebst einer gewissen Menge Methyloxamid, von welchem man sie durch Erhitzen befreit. Das Methyloxamid entweicht, während methyloxaminsaurer Kalk zurückbleibt, der nur noch aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden braucht. Dieses Salz enthält: $CaO . C_6H_4NO_5$.

Kohlensaures Methylamin. Bei der Destillation eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Methylamin mit kohlensaurem Kalk erhält man ein flüssiges Destillat, welches eine feste Materie enthält. Letztere scheint wasserfreies kohlensaures Methylamin C_2H_5N, CO_2 zu seyn, während die Lösung wasserhaltiges Salz $C_2H_5N, HO . CO_2$ enthält. Es gelang Wurtz nicht, beide Salze vollkommen von einander zu trennen.

Cyansaures Methylamin, Methylaminharnstoff, Methylharnstoff: $C_4H_6N_2O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2O_2$. Verdampft man eine Auflösung von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali zur Trockniss, so erhält man beim Auslaugen des Rückstandes mit Alkohol einen krystallisirten Körper, welcher in der Methylaminreihe den gewöhnlichen Harnstoff repräsentirt, d. h. Harnstoff ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. Lange, vierseitige durchsichtige Prismen, welche in Wasser löslich sind; die wässerige Lösung wird durch Salpetersäure wie der gewöhnliche Harnstoff gefällt. Das krystallinische Nitrat enthält $C_4H_6N_2O_2, HO . NO_5$ und ist viel löslicher als der Methylharnstoff selbst. Der Methylharnstoff wird auch einfach durch die Einwirkung des Ammoniaks auf cyansaures Methyloxyd erhalten:

$$\underbrace{C_2H_3O . C_2NO}_{\text{cyansaures Methyloxyd.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_6N_2O_2}_{\text{Methylharnstoff.}}$$

Durch Kochen mit Kalilauge zerlegt er sich in Methylamin, Amoniak und Kohlensäure (s. S. 234).

Bimethylharnstoff: $C_6H_8N_2O_2 = C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2O_2$, entsteht, wenn man auf cyansaures Methyloxyd statt Ammoniak Methylamin einwirken lässt:

$$\underbrace{C_2H_3O . C_2NO}_{\text{cyans. Methyloxyd.}} + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}} = \underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Bimethylharnst.}}$$

oder wenn das cyansaure Methyloxyd mit Wasser in Berührung kommt, wobei sich reine Kohlensäure entwickelt:

$$\underbrace{2(C_2H_3O, C_2NO)}_{\text{cyans. Methyloxyd.}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Bimethylharnstoff.}}$$

Weifse krystallinische Masse, welche bei 97° schmilzt und bei höherer Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitrat, $C_6H_8N_2O_2, HO . NO_5$. Mit Kali geschmolzen zerlegt sich der Bimethylharnstoff in Methylamin und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Bimethylharnstoff.}} + 2(HO.KO) = 2(KO . CO_2) + \underbrace{2C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

Methyläthylharnstoff, $C_8H_{10}N_2O_2 = C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$, bildet sich bei der Einwirkung des cyansauren Aethyloxyds auf Methylamin:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_2NO}_{\text{cyans. Methyloxyd.}} + C_2H_5N = \underbrace{C_8H_{10}N_2O_2}_{\text{Methyläthylharnstoff.}}$$

Zerfliefsliche Krystallmasse.

Methylam-Platinbasen. Braunes Patinchlorür, mit wässerigem Methylamin behandelt, verwandelt sich unter Wärmeentwickelung in ein chromgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches $PtCl, C_2H_5N$ enthält, also dem grauen Magnus'schen Salze correspondirt. Wird dasselbe mit Salpetersäure erhitzt, so wird unter Entwickelung von rothen Dämpfen und Absatz eines grauen Pulvers (Platin?) eine Lösung erhalten, welche beim Abkühlen Krystalle einer wahrscheinlich dem Gros'schen Salze entsprechende Verbindung liefert.

Die der Reiset'schen Base entsprechende Methylaminverbindung erhält man sehr leicht, wenn man den so eben erwähnten chromgelben Körper, $PtCl, C_2H_5N$, mit überschüssiger Methylaminlösung bis zur Lösung behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit, zur Syrupsconsistenz abgedampft, liefert Krystalle, welche mehrmals aus Wasser und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt, worin sie weniger leicht löslich sind, die reine Chlorverbindung der Methylamin-Platinbase darstellen:

$$C_4H_9PtN_2, HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5N\\C_2\begin{pmatrix}H_4\\Pt\end{pmatrix}N\end{matrix}\right\}HCl = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\Pt\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}HCl.$$

Wird dieses Salz auf 160° erhitzt, so entweicht reines Methylamin und der in Wasser lösliche Rückstand enthält eine zweite Base, welche höchst wahrscheinlich dem in ähnlicher Weise aus der Reiset'schen Platinbiammoniumbase entstehenden Körper entspricht.

Bimethylamin ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande erhalten worden, bildet sich aber in kleiner Quantität bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Ammoniak (Hofmann).

Trimethylamin. In derselben Reaction entsteht auch eine kleine Menge Trimethylamin, ist aber ebenfalls noch nicht im reinen Zustande aus diesem Gemenge dargestellt worden (Hofmann). Es ist indess nicht unmöglich, dass die unter den Namen Propylamin, Oenylamin und Metacetamin beschriebene, bereits auf verschiedenen Wegen erhaltene Base nichts anders als Trimethylamin ist. Die durch den Versuch ermittelte Formel drückt ebensowohl Propylamin (die dem un-

bekannten Propylalkohol entsprechende Base) als auch Trimethylamin oder Methyläthylamin aus:

$$C_6H_9N = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$$

Diese Vermuthung wird dadurch bestärkt, dass das unreine Trimethylamin und das nach Wertheim's Verfahren erhaltene Propylamin genau denselben Fischgeruch besitzen, und dass nach den Versuchen von Anderson das Propylamin gleichzeitig mit Methylamin mit den Zersetzungsproducten des Codeins auftritt (Hofmann).

Tetramethylammoniumoxydhydrat: $C_8H_{12}NO . HO =$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} NO . HO \text{ (Hofmann).}$$

Erhitzt man Jodmethyl mit concentrirter Ammonialkflüssigkeit, am besten in einem verschlossenen Rohre, so löst es sich schnell auf[1]), und die gelbe Flüssigkeit enthält nicht weniger als fünf verschiedene Jodverbindungen, nämlich Jodammonium, Jodmethylammonium (jodwasserstoffsaures Methylamin), Jodbimethylammonium (jodwasserstoffsaures Bimethylamin), Jodtrimethylammonium (jodwasserstoffsaures Trimethylamin) und endlich Jodtetramethylammonium. Von diesen fünf Verbindungen bilden sich nur die erste und letzte in beträchtlicher Menge. Wird die neutrale Lösung abgedampft, so setzen sich prachtvolle, blendend-weifse flache Nadeln ab, welche die letztgenannte Verbindung darstellen. Diese Krystalle, welche in reinem Wasser leicht löslich, in kalihaltigem Wasser schwer löslich sind (die Lösung hat einen äufserst bittern Geschmack), enthalten $C_8H_{12}NI$. Wird die Jodverbindung mit Silberoxyd gekocht, so bildet sich Jodsilber. Die geruchlose Auflösung enthält Tetramethylammoniumoxydhydrat, welches nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im leeren Raume als zerfliefsliche Krystallmasse von bitterm Geschmack und stark alkalischer Reaction erhalten wird, welche mit der gröfsten Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieser Körper unter Ausstofsung äufserst ammoniakalischer Dämpfe; es entwickelt sich kein permanentes Gas. Die Producte dieser Reaction sind noch nicht genauer untersucht. Mit Säuren neutralisirt, liefert das Tetramethylammoniumoxydhydrat krystallisirbare Salze. Auf diese Weise wird das schwefelsaure, oxalsaure und salpetersaure Salz dargestellt; letzteres krystallisirt in glänzenden Nadeln. Das Chlorid, welches ebenfalls krystallisirt erhalten werden kann, giebt mit Platinchloridlösung ein prächtig orangegelbes, in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz: $C_8H_{12}NCl + PtCl_2$, welches im Wasser viel löslicher ist als das entsprechende Ammoniaksalz.

Methyltriäthylammoniumoxydhydrat: $C_{14}H_{18}NO . HO$

$$= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO . HO \text{ (Hofmann).}$$

[1]) Die Reaction vollendet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, oder, wenn man eine Alkohollösung von Ammoniak anwendet, in wenigen Stunden.

Jodmethyl mit Triäthylamin (s. d.) erhitzt, erstarrt augenblicklich zu einer schönen Krystallmasse von Jodmethyltriäthylammonium: $C_{14}H_{18}NI$, deren Verhalten ähnlich ist wie das des Jodtetramethylammonium (vergl. auch Tetramethylammoniumoxyd). Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt, sie ist löslich in Wasser, geruchlos, von stark alkalischer Reaction und trocknet im leeren Raume zur zerfliefslichen Krystallmasse ein. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz, so wie das Chlorür krystallisiren. Letzteres bildet mit Platinchlorid einen schön orangegelben Niederschlag: $C_{14}H_{18}NCl + PtCl_2$.

Methylbiäthylamylammoniumoxydhydrat: $C_{20}H_{24}NO$.

$$HO = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO.HO \text{ (Hofmann).}$$

Behandelt man Biäthylamylamin mit Jodmethyl, so erfolgt augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung eine heftige Reaction. Beim Erkalten erhält man harte, weifse Krystalle von Jodmethylbiäthylamylammonium, welche in Wasser löslich und aus dieser Lösung durch Kali unverändert gefällt werden. Durch Behandlung der Jodverbindung mit Silberoxyd wird die Base in Freiheit gesetzt; sie bildet eine stark alkalische Lösung, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure neutralisirte krystallinische Salze liefert. Mit Platinchlorid giebt sie ein schönes Salz: $C_{20}H_{24}NCl + PtCl_2$.

Unter dem Einfluss der Wärme geht dieser Körper in eine neue Base, nämlich in

Methyläthylamylamin über, indem sich Wasser und ölbildendes Gas entwickelt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO.HO = 2\,HO + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N + C_4H_4 \\ \text{(Hofmann).} \end{matrix}$$

Das Methyläthylamylamin ist ein durchsichtiges Oel von angenehmem Geruch und analogem Geschmack. Es ist nur wenig in Wasser löslich, dem es einen entschieden alkalischen Geschmack ertheilt. Es siedet bei 135°. Diese Base löst sich nur langsam in Säuren, mit denen sie krystallisirbare Salze bildet. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein sehr lösliches Doppelsalz: $C_{16}H_{19}N, HCl + PtCl_2$, welches sich beim Abdampfen der Mischung von beiden Salzen als tieforangegelbes Oel ausscheidet, das allmälig krystallinisch erstarrt.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat:

$$C_{28}H_{24}NO.HO = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} NO.HO. \text{ (Hofmann.)}$$

Setzt man eine Mischung von Aethylamylanilin (Aethylamylphenylamin) (s. d. Suppl. 204) und Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre, während drei oder vier Tagen, der Wärme des siedenden Wassers aus, so spaltet sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere überschüssiges Jodmethyl, die untere ein Gemenge von jodwasserstoffsaurem Aethylamylanilin und Jodmethyläthylamylphe-

nylammonium ist. Behandelt man die Lösung dieser beiden Jodverbindungen mit Silberoxyd, so scheiden sich die beiden Basen aus; das Aethylamylamin bleibt mit dem Jodsilber gemengt, während die Base mit dem langen Namen in Auflösung ist. Letztere bildet eine stark alkalische, äufserst bittere Lösung, welche, mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und mit Platinchlorid gefällt, einen blassgelben, amorphen Platinniederschlag: $C_{28}H_{24}NCl + PtCl_2$, liefert.

Unter dem Einfluss der Wärme zerfällt die Base in ein neues Alkaloid, das

Methylamylphenylamin (Methylamylanilin), indem Wasser und ölbildendes Gas ausgeschieden werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}NO.HO = 2\,HO + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_6\end{matrix}\right\}N + C_4H_4$$

(Hofmann.)

Das Methylamylanilin ist ein in Wasser beinahe unlösliches Oel von sehr hohem Siedepunkt. Es bildet ein krystallinisches Platinsalz: $C_{24}H_{19}N, HCl + PtCl_2$. *H.*

Methylanilin
Methyläthylanilin } s. Anilin Suppl. 257.

Methylbromür, Bromwasserstoffsaures Methylen, *Hydrobromate de Methylène.*

Formel: $(C_2H_3)Br$.

Nach Pierre[1]) erhält man diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur unter + 5° und bei Abschluss des Sonnenlichts 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst und darauf 7 Thle. trockenen Phosphor in kleinen Stücken einträgt. Man lässt darauf die Temperatur um einige Grade steigen und sammelt das Uebergehende in einer, mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage. Das Destillat wird mit Vorsicht rectificirt und das Product, welches aus Methylbromür, Holzgeist und Bromwasserstoffsäure besteht, mit Wasser von 0° vermischt, worauf sich das Methylbromür in Tropfen abscheidet. Es wird zuerst mit schwach alkalischem, zuletzt mit reinem Wasser von 0° gewaschen, darauf einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, die sich etwas in Wasser und leicht in Holzgeist, Weingeist und Aether auflöst. Es hat einen durchdringenden ätherischen Geruch, siedet unter einem Druck von 0,759 M. bei + 13°, hat 1,664 specif. Gew. und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei — 35°,5. *Str.*

Methylchloral s. Methyloxydhydrat, Verwandl. durch Chlor.

Methylchlorür, Chlorwasserstoffsaures Methylen, *Chlorohydrate de Methylène.* Von Dumas und Peligot[2]) entdeckt.

Formel: $(C_2H_3)Cl$.

Man erhält diese Verbindung durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thln. concen-

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LVI, S. 146.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. LVIII., p. 25. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 17.

trirter Schwefelsäure, und Auffangen des sich bildenden Gases über Wasser, von welchem einige gleichzeitig entstehende Producte, Methyloxyd und Salzsäure, zurückgehalten werden. Auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Chlornatrium lässt sich das Methylchlorür erhalten, und nach Bunsen[1]) bildet es sich ebenfalls in reichlicher Menge, wenn kakodylsaures Kakodylsuperchlorid ($2\,C_4H_6AsO_3 + C_4H_6AsCl_3 + 6\,HO$) gelinde erwärmt oder wenn über trockene Kakodylsäure bei 100° bis 109° Chlorwasserstoffgas geleitet wird. S. Bd. IV, S. 244.

Das Methylchlorür ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch und süfsem Geschmack. Es lässt sich bei — 18° nicht condensiren, verbrennt mit weifser, grün gesäumter Flamme und hat 1,737 specif. Gew. Wasser löst bei 16° sein 2,8faches Volumen davon auf, die Lösung reagirt neutral und wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert.

Wird das Gas durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so bilden sich, unter Abscheidung von Kohle Chlorwasserstoffsäure und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, welcher nicht von Wasser absorbirt und durch Chlorgas nur im Sonnenlicht angegriffen wird.

Da das Aethylchlorür in Berührung mit erhitztem Kalikalk in Chlorkalium, Wasser und ölbildendes Gas zerfällt, so stand zu erwarten, dass das Methylchlorür, wenn es über schwach erhitzten Kalikalk geleitet wird, in Chlorkalium, Wasser und Methylen (C_2H_2) zerfallen würde; dieses wurde aber durch Versuche, welche Dumas und Stass[2]) anstellten, nicht bestätigt. Es entweicht dabei Wasserstoff und den Kalikalk findet man mit Chlor und Kohlensäure verbunden: $C_2H_3Cl + 3(KO\,.\,HO) = 2(KO\,.\,CO_2) + KCl + 6\,H$.

Wird Methylchlorürgas über erhitztes Phosphorcalcium geleitet, so verliert es seinen Chlorgehalt, es bildet sich Chlorcalcium und das Methyl vereinigt sich, nach P. Thénard[3]), in mehreren Verhältnissen mit dem dabei frei werdenden Phosphor zu verschiedenen basischen, dem Methylamin analogen Verbindungen (vergl. d. Art. Methyl).

Chlorgas wirkt, nach Regnault[4]), im zerstreuten Licht nicht auf Methylchlorür ein, im Sonnenlicht entstehen dagegen chlorhaltige Substitutionsproducte, in welchen 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffäquivalente gegen Chlor ausgewechselt sind. Zunächst entsteht ein ölförmiger Körper (*éther hydrochlorique monochloruré*) $= C_2H_2Cl_2$, welcher im Geruch Aehnlichkeit mit dem Oel des ölbildenden Gases hat. Sein specif. Gew. ist bei 18° = 1,344, er siedet bei 30°,5, und das specif. Gew. des Gases beträgt 3,012. Durch eine weingeistige Kalilösung wird diese Verbindung kaum angegriffen. — Durch weitere Einwirkung von Chlor wird Chloroform (*éther hydrochlorique bichloruré*) $= C_2HCl_3$ gebildet, und wird dieses bei Siedhitze im Sonnenlicht noch ferner mit Chlor behandelt, so wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent entzogen und durch Chlor ersetzt, wodurch die Verbindung C_2Cl_4 (*éther hydrochlorique perchloruré*, Kohlensuperchlorid s. Chlorkohlenstoffe im Supplement) entsteht. Nachdem dieselbe durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation vom aufgelösten Chlor befreit ist, stellt sie eine Flüssigkeit

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLVI, S. 32. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIII, p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 165. [3]) L'Institut. Nr. 602, pag. 255, u. Compt. rend. T. XXV, pag. 892. — [4]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 328.

von weniger angenehmem Geruch als das Chloroform dar. Sie siedet bei 78°, hat 1,599 specif. Gew., und das specif. Gew. des Gases beträgt nach einer Mittelzahl von zwei Bestimmungen 5,33. *Str.*

Methylcyanür (Acetonitril), von Dumas und Peligot[1]) zuerst beobachtet, später von Dumas[2]) und von Kolbe und Frankland[3]) näher untersucht und beschrieben.

Formel: $(C_2H_3)C_2N$.

Man unterwirft ein inniges Gemenge von gleichen Atomgewichten Cyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali der trockenen Destillation, und rectificirt das Destillat, welches aus Methylcyanür, Wasser, etwas Cyanammonium und kohlensaurem Ammoniak besteht, über geschmolzenes Chlorcalcium. Auf diese Weise dargestellt, enthält es immer etwas Cyanammonium, durch dessen Zersetzung das anfangs farblose Liquidum nach kurzer Zeit gebräunt wird. Unter den Verunreinigungen tritt mitunter auch ameisensaures Ammoniak auf; die Reinigung gelingt, nach Dumas, vollkommen, wenn das ursprüngliche Destillat zuerst mit Quecksilberoxyd gekocht, und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt wird.

Eine andere Darstellungsweise besteht darin, dass man Acetamid (Acetylbioxydamid) mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterwirft, wodurch dem ersteren die Elemente von 2 At. Wasser entzogen werden. Das erhaltene Product wird durch Rectification über geschmolzenes Chlorcalcium und Magnesia gereinigt. Wird statt des Acetamids essigsaures Ammoniak auf gleiche Weise behandelt, so entsteht ebenfalls Methylcyanür.

Betrachtet man die Essigsäure nach der Formel $HO.(C_2H_3)C_2, O_3$ zusammengesetzt, so muss die Zusammensetzung des Acetamids durch die Formel $(C_2H_3)C_2, O_2; NH_2$ ausgedrückt werden, wonach sich die Umwandlung des letzteren leicht einsehen lässt. Dem Glied $C_2O_2; NH_2$ werden die Elemente von 2 At. Wasser entzogen, wodurch $C_2 + N$ zu Cyan zusammentreten und sich mit dem Methyl zu Methylcyanür vereinigen.

Das reine Methylcyanür bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Sein Geruch hat Aehnlichkeit mit dem faulender Fische und wirkt betäubend, was jedoch von einer Beimengung von Cyanammonium herrühren kann. Chromsäure und kochende Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Durch Kalium entsteht eine heftige Reaction, es bildet sich Cyankalium unter Entweichen eines Gases, welches, nach Dumas, aus Kohlenwasserstoff und freiem Wasserstoff besteht.

Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Methylcyanür durch Alkalien. Während das essigsaure Ammoniak durch Wasserentziehung in Methylcyanür übergeführt wird, kann aus letzterem durch Zufügung von Wasser wieder Essigsäure und Ammoniak regenerirt werden; und dieses findet statt, wenn man Methylcyanür mit siedender Kalilauge behandelt. Der Apparat muss für diesen Versuch eine solche Einrichtung haben, dass das sich verflüchtigende Methylcyanür fortwährend durch Abkühlung condensirt und in die Kalilauge zurückgeführt wird. Es entweicht

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 36. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 26. — [2]) Compt. rend., T. XXV, S. 383. — [3]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXV, S. 297.

dann, nach der Beobachtung von Kolbe und Frankland, Ammoniakgas und nach kurzer Zeit findet man das Kali mit Essigsäure verbunden: ($C_2H_3, C_2N + KO + 3HO = KO . C_4H_3O_3 + NH_3$).

Die Einwirkung von Chlor auf Methylcyanür ist nicht untersucht worden. Wird aber statt essigsauren Ammoniaks chloressigsaures Ammoniak mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so entsteht ein gechlortes Methylcyanür (Chloracetonitril) = (C_2Cl_3) C_2N. Es ist flüssig, siedet bei 81° und hat 1,444 specif. Gew. Auf die angegebene Weise mit Kalilauge behandelt zerfällt es, nach Dumas[1]), ebenfalls in Ammoniak und Chloressigsäure.

Man nimmt an, dass das Methylcyanür mit anderen Cyanverbindungen und mit Salzen Verbindungen eingehen könne, was jedoch noch einer weiteren Prüfung bedarf. Vermischt man, nach Gregory[2]), concentrirte Auflösungen von methyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumeisencyanür, und verdampft die Lösung in gelinder Wärme bis zur Bildung eines Salzhäutchens, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz in gelben Tafeln, und durch weiteres Verdampfen der stark alkalischen Mutterlauge im Wasserbade und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Weingeist kann eine zweite Verbindung, die in farblosen Krystallen anschiefst, erhalten werden.

Das gelbe Salz bildet quadratische Tafeln, ganz ähnlich dem Blutlaugensalz, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in starkem Alkohol. Es verliert bei 100° etwa 13,5 Proc. Krystallwasser und wird dadurch milchweifs; beim stärkeren Erhitzen färbt es sich dunkel und entwickelt ein brennbares, stark nach Knoblauch riechendes Gas. Gregory fand in diesem Salze 29,73 Proc. Kalium und 15,39 Proc. Eisen; da er aber selbst vermuthet, dass dasselbe nicht frei von Kaliumeisencyanür gewesen sey, so bleibt die Zusammensetzung dieses Salzes noch festzustellen übrig.

Das farblose Salz gleicht in hohem Grade dem methyloxydschwefelsauren Kali und unterscheidet sich davon hauptsächlich nur dadurch, dass es beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure Cyanwasserstoffsäure entwickelt. Nach Gregory's Analysen enthält dieses Salz 53,12 Schwefelsäure, 31,71 Kalium, 7,19 Kohlenstoff und 1,67 Wasserstoff, woraus sich jedoch keine annehmbare Formel berechnen lässt. Dass der Cyangehalt in diesem Salze von Methylcyanür herrühre, wie man angenommen hat, lässt sich durchaus nicht mit seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in Einklang bringen; es scheint vielmehr, als ob Gregory eine Verbindung oder auch nur ein Gemenge von methyloxydschwefelsaurem Kali und Cyankalium unter Händen gehabt hat. *Str.*

Methyldithionsäure syn. Methylunterschwefelsäure (Kolbe, Muspratt). Formel: $HO . (C_2H_3)^\frown S_2O_5$.

Diese der Aethyldithionsäure (s. Suppl. S. 74) sehr nahe verwandte Verbindung wird auf ganz analoge Weise wie jene erhalten, wenn man gleiche Theile Methylsulfocyanür und mäfsig concentrirte Salpetersäure in einer Retorte erhitzt, und das Destillat so oft zurückgiefst, bis alles Oel zersetzt ist. Es entweichen dabei salpetrige Säure, Stickoxydgas nebst Kohlensäure (von der Oxydation des Cyans herrührend), und im Rückstande bleibt Methyldithionsäure nebst Salpetersäure, gewöhnlich

[1]) Compt. rend., T. XXV, S. 442. — [2]) Annal. der Pharm., Bd. XXII, S. 269

mit geringen Mengen von Schwefelsäure verunreinigt. Sie wird durch Abdampfen im Wasserbade zur Syrupconsistenz leicht von der Salpetersäure befreit. Wenn man alsdann mit Wasser verdünnt, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, darauf das alfiltrirte auflösliche Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure wieder durch kohlensaures Bleioxyd wegnimmt, und das noch aufgelöste Bleioxyd aus der abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man die Methyldithionsäure rein in Auflösung (Muspratt [1]). — Dieselbe entsteht bei ganz ähnlichem Verfahren durch Oxydation von zweifach Schwefelmethyl mit Salpetersäure (Muspratt [2]). — Die Identität dieser beiden Producte ist anfangs von Muspratt bezweifelt, indem er auf Grund mangelhafter analytischer Resultate die aus dem zweifach Schwefelmethyl gewonnene Säure für eine sauerstoffärmere Verbindung ansah und sie nach der Formel: $HO \cdot C_2 H_3 S_2 O_4$ zusammengesetzt hielt. Er nannte sie damals Sulfmethylschwefelsäure, bis er sich durch eine wiederholte Untersuchung von der Identität derselben mit der Methyldithionsäure überzeugte.

Die Methyldithionsäure bildet sich ferner aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure genannten Säure (der Trichlormethyldithionsäure, s. d. unten), welche man durch Einwirkung von Kalilauge auf schwefligsaures Kohlensuperchlorid (s. Chlorkohlenstoffe im Suppl.) erhält, durch Substitution des Chlors gegen Wasserstoff (Kolbe [3]). Wird nämlich durch eine wässerige Auflösung von trichlormethyldithionsaurem Kali ein mit zwei Elementen der Bunsen'schen Kette erzeugter galvanischer Strom geleitet, dessen Elektroden zwei amalgamirte Zinkplatten ausmachen, so ist anfangs durchaus keine Gasentwickelung bemerkbar, da aller zum negativen Pole gehende Wasserstoff unter Salzsäurebildung zur Ueberführung der Trichlormethyldithionsäure, zunächst in Bichlormethyldithionsäure, dann in Monochlormethyldithionsäure verbraucht wird. Erst nachdem ein Theil der Säure in Methyldithionsäure verwandelt ist, tritt freier Wasserstoff am negativen Pol auf, dessen Menge nach und nach zunimmt. Die völlige Umwandlung von 70 Gram. trichlormethyldithionsaurem Kali in methyldithionsaures Salz erfordert einen etwa 10 Stunden lang anhaltenden Strom von der Stärke, wie zwei, von Zeit zu Zeit erneute Bunsen'sche Elemente ihn zu geben vermögen (Stromstärke = circa 82), und gegen 80 Grm. vom positiven Pol sich auflösenden Zinks (der Rechnung nach sollten schon 57 Grm. Zink genügen). Die hierbei sich bildende grofse Menge Chlorzink verursacht schon nach der ersten Stunde eine Abscheidung von Zink auf der Kathode, so dass die Operation unterbrochen und das aufgelöste Zink aus der verdünnten, zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch kohlensaures Kali ausgefällt werden muss. Die abfiltrirte, auf ihr anfängliches Volumen eingedampfte Salzlösung wird dann aufs Neue eine Stunde lang durch den Strom zersetzt, das Zinksalz darauf wiederum auf gleiche Weise entfernt, und dies so oft wiederholt, bis zuletzt das aufgelöste Chlorkalium zu sehr in der Flüssigkeit überhand nimmt. Um letzteres wenigstens zum gröfsten Theile zu entfernen, dampft man nach vorangegangener Fällung des Zinks mit kohlensaurem Kali die filtrirte Flüssigkeit nahe zur Trockne ein und extrahirt den Salzrückstand

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXV, S. 259. — [2]) Quaterly Journ. of the Chemical Soc. of London, Vol. III, p. 22. — [3]) Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 174 ff.

mit starkem Alkohol, welcher dann das meiste Chlorkalium ungelöst zurücklässt. Von der alkoholischen Flüssigkeit wird der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt, die Mutterlauge mit Wasser verdünnt und zur Vertreibung des Alkohols in einer offenen Schaale eine Zeitlang im Sieden erhalten. Die wässerige Lösung wird dann aufs Neue der Einwirkung des Stromes unterworfen, bis etwa 80 Grm. Zink von der Anode gelöst sind. Es ist nothwendig, in den letzten Stadien der Zersetzung die Flüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Kali alkalisch zu machen, weil in einer sauren Lösung die Trichlormethyldithionsäure nur in Monochlordithionsäure übergeführt wird.

Die zuletzt vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Lösung, welche aufser methyldithionsaurem Kali nur noch Chlorkalium enthält, wird abermals zur Trockne verdampft, und der Rückstand wie zuvor mit kochendem Alkohol extrahirt. Nachdem man die heifs filtrirte Alkohollösung von dem Chlorkalium, welches sie beim Erkalten noch absetzt, abgegossen hat, wird alles Kali durch vorsichtigen Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt, die vom schwefelsauren Kali abfiltrirte saure Lösung durch Destillation vom gröfsten Theile des Alkohols befreit, und der saure Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Vorsicht soweit abgedampft, bis die Temperatur auf etwa 120—130° gestiegen und alle noch beigemengte Salzsäure ausgetrieben ist. Zur Entfernung der beigemengten Schwefelsäure neutralisirt man die Säurelösung nach Verdünnen mit Wasser durch kohlensaures Bleioxyd und fällt das in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Blei durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei durch Filtration getrennte und durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit enthält jetzt reine Methyldithionsäure. Sie lässt sich zur Syrupconsistenz abdampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Auf die eine oder andere Weise dargestellt, bildet die Methyldithionsäure im concentrirtesten Zustande ein stark saures, dickflüssiges, schwach gefärbtes, geruchloses Liquidum, welches bis nahe 130° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, darüber hinaus aber sich bräunt. Die reine Säure krystallisirt nicht; nur wenn sie kalihaltig ist, schiefsen daraus nach dem Abdampfen Krystalle von saurem methyldithionsauren Kali an.

Chlorgas ist ohne Einwirkung darauf, wenn man beide den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Auch concentrirte Salpetersäure vermag sie nicht zu zerstören.

Die Salze der Methyldithionsäure sind sämmtlich in Wasser auflöslich und krystallisirbar. Durch Glühen werden sie zersetzt in Schwefelmetall, Kohle, Kohlenoxyd, Wasser und stinkende, schwefelhaltige gasförmige Producte. Die meisten der im Folgenden beschriebenen sind durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauren Basen dargestellt. Verbindungen derselben mit den Oxyden der Aetherradicale lassen sich nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht erhalten.

Methyldithionsaures Ammoniak schiefst beim langsamen Verdunsten der wässerigen Auflösung in langen schmalen Prismen an, die an der Luft zerfliefsen.

Methyldithionsaurer Baryt: $BaO \,.\, (C_2\,H_3)^\frown S_2\,O_5 + aq.$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln ab, oder krystallisirt durch langsames

Verdampfen der ersteren in schönen durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind, aber bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Methyldithionsaures Bleioxyd, neutrales: $PbO . (C_2H_3)\frown S_2O_5 + aq.$, krystallisirt bei langsamer Verdunstung der gesättigten wässerigen Lösung (am besten über Schwefelsäure) in grofsen rhombischen Prismen, welche luftbeständig sind, schwach sauer reagiren und den süfsen Geschmack der Bleisalze im hohen Grade besitzen. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser, und wird dabei weifs und undurchsichtig, ohne jedoch die Krystallform zu ändern. — Basisch methyldithionsaures Bleioxyd: $3PbO . (C_2H_3)\frown S_2O_5$, durch Kochen der Auflösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhalten, scheidet sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure als weifse, amorphe Salzmasse ab. Die Lösung desselben zieht aus der Luft Kohlensäure an und scheidet kohlensaures Bleioxyd ab.

Methyldithionsaures Kali, neutrales: $KO . (C_2H_3)\frown S_2O_5$ (bei 100°), auf die S. 247 beschriebene Weise bereitet, krystallisirt aus der heifsen gesättigten Lösung in Alkohol in zarten seideglänzenden Fasern, welche meist so innig verwebt sind, dass dadurch die ganze Masse zu einer dicken Gallerte erstarrt. Es ist in kaltem absoluten Alkohol fast unlöslich und auch in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Vom Wasser wird es in grofser Menge aufgenommen. Die Lösung reagirt neutral. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfliefsen. — Saures methyldithionsaures Kali: $KO . (C_2H_3)\frown S_2O_5 + HO . (C_2H_3)\frown S_2O_5$, scheidet sich beim Abdampfen des mit Säure übersättigten neutralen Salzes im Vacuum über Schwefelsäure in grofsen vierseitigen Prismen ab, welche stark sauer reagiren und an der Luft zerfliefsen.

Methyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO . (C_2H_3)\frown S_2O_5 + 5 aq.$, schiefst beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in schönen Krystallen an.

Methyldithionsaures Silberoxyd: $AgO . (C_2H_3)\frown S_2O_5$, bildet dünne durchsichtige Blättchen, welche trocken sich selbst im directen Sonnenlichte lange Zeit unverändert erhalten. Die wässerige Lösung desselben besitzt einen süfslichen, metallischen Geschmack, und verträgt Abdampfen durch Wärme ohne merkliche Zersetzung.

Methyldithionsaures Zinkoxyd entsteht durch Auflösen von Zink in Methyldithionsäure unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und krystallisirt aus der Auflösung mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Die Krystalle reagiren sauer.

Substitutionsproducte der Methyldithionsäure.

Als solche lassen sich die drei chlorhaltigen Säuren betrachten, welche von Kolbe [1]) unter den Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure beschrieben sind, da sie zur Methyldithionsäure in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Chloracetylsäuren zur Essigsäure. Beide Körperreihen haben nämlich insofern eine Analogie, als sich aus den chlorhaltigen Säuren jeder Gruppe die chlorfreien Säuren: Methyldithionsäure und Acetylsäure, durch Einwirkung des im *Status nascens* befindlichen Wasserstoffs gewinnen lassen. Die Analogie würde voll-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LIV. S. 157 ff.

kommen seyn, wenn es gelänge, die Methyldithionsäure durch directe Behandlung mit Chlorgas auf ähnliche Weise wieder zurück in jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäuren zu verwandeln [1]), als dies bei der Acetylsäure möglich ist. Obgleich darauf bezügliche Versuche ein negatives Resultat gegeben haben, so erscheint es (schon wegen der Analogie mit der Acetylsäure und deren Abkömmlingen) viel angemessener, jene chlorhaltige gepaarte Dithionsäure als Substitutionsproducte der Methyldithionsäure zu beschreiben, als umgekehrt letztere als Substitutionsproduct der Chlorkohlenunterschwefelsäure etc. hinzustellen. Eine Umänderung der Namen: Chlorelaylunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure in Chlormethyldithionsäure, Bichlormethyldithionsäure und Trichlormethyldithionsäure möge hierdurch gerechtfertigt erscheinen.

Chlormethyldithionsäure.

Syn.: Chlorelaylunterschwefelsäure.

Formel: $HO \, . \, (C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.) \frown S_2O_5$.

Diese Säure entsteht ganz auf ähnliche Weise aus der Trichlormethyldithionsäure, wie die Methyldithionsäure, nämlich durch Elektrolyse der wässerigen Lösung am Wasserstoffpol, wenn man Sorge trägt, dass dieselbe stets sauer (durch zugesetzte Schwefelsäure) bleibt. (Wie S. 247 angeführt, erstreckt sich die Substitution des Chlors durch Wasserstoff bei Gegenwart von freier Säure nicht auf das letzte Chloräquivalent der Chlormethyldithionsäuren.) Sie entsteht ferner durch Behandlung der Bichlormethyldithionsäure mit Zink, unter Bildung von Chlorzink, während gleichzeitig ein Theil der letzteren unter Wasserstoffentwickelung sich direct mit Zinkoxyd vereinigt. Zusatz von Schwefelsäure befördert die Umwandlung. Gleichwohl gelingt es schwierig, dieselbe auf diese Weise ohne Mitwirkung des galvanischen Stroms zu vollenden. Da die chlorreicheren Säuren beim Erhitzen der Kalisalze Chlorkohlenoxydgas oder Salzsäure ausgeben, beide Gase aber unter den flüchtigen Zersetzungsproducten des chlormethyldithionsauren Kalis fehlen, so ist es leicht, durch Glühen einer zuvor neutralisirten Probe obiger Flüssigkeit zu erkennen, wann die Umwandlung in Chlormethyldithionsäure vollendet ist.

Die Gewinnung der freien Säuren aus dem Kalisalze und die Trennung des letzteren von den beigemengten andern Salzen kommt mit der S. 247 beschriebenen Darstellung der Methyldithionsäure überein. Sie bildet im durch Abdampfen concentrirten Zustande ein dickflüssiges, stark saures Liquidum, welches bei — 16° eine syrupartige Consistenz erlangt, ohne zu erstarren, und bis 140° erhitzt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Die Salze der Chlormethyldithionsäure sind wie die der Methyldithionsäure in Wasser löslich und gröfstentheils leicht krystallisirbar. Die nachfolgenden sind durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen erhalten. Beim Glühen derselben entweichen schwef-

[1]) In dieser Absicht von Kolbe angestellte Versuche sind wahrscheinlich wohl nur deshalb erfolglos geblieben, weil die Einwirkung des Chlors nicht durch starkes Sonnenlicht hinlänglich unterstützt war. An dem Gelingen derselben unter günstigeren Verhältnissen dürfte kaum zu zweifeln seyn.

lige Säure nebst Wasser, und Chlormetall, durch Kohle stark geschwärzt, bleibt zurück.

Chlormethyldithionsaures Ammoniak krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in langen, an der Luft zerfliefslichen Prismen.

Chlormethyldithionsaurer Baryt schiefst in kleinen rhombischen Tafeln an. Er hat einen kühlend salzigen Geschmack, reagirt sauer.

Chlormethyldithionsaures Bleioxyd: $PbO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.) {}^\frown S_2 O_5 + aq.$, wird durch langsame Verdunstung seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure in feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln erhalten, welche beim Trocknen über Schwefelsäure matt und undurchsichtig werden und ein verwittertes Ansehen erhalten. In diesem Zustande halten sie noch 1 Aeq. Krystallwasser zurück, welches sie erst bei 100° verlieren. Die wässerige Auflösung des Salzes reagirt sauer und hat einen süfsen, hintennach zusammenziehenden Geschmack.

Ein lösliches basisches Bleisalz mit schwach alkalischer Reaction, welches an der Luft durch Abscheidung von kohlensaurem Blei getrübt wird, erhält man leicht durch Kochen der neutralen Verbindung mit überschüssigem Bleioxyd.

Chlormethyldithionsaures Kali: $KO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.) {}^\frown S_2 O_5$ bei 100°, setzt sich aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab, wodurch die ganze Flüssigkeit zu einem gallertartigen Magma gesteht. Das trockene Salz wird an der Luft feucht, ohne jedoch zu zerfliefsen. In kaltem absoluten Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Chlormethyldithionsaures Natron ist dem Kalisalze sehr ähnlich, an der Luft zerfliefslich, krystallisirt aus kochendem Alkohol von 96° in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln.

Chlormethyldithionsaures Silberoxyd bildet beim Verdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes eine zähe, schwach gefärbte Flüssigkeit, woraus nur schwierig kleine, an der Luft zerfliefsliche Krystalle erhalten werden. Seine Auflösung reagirt stark sauer, hat einen süfslichen, widrigen, metallischen Geschmack; ist gegen Licht und Wärme äufserst empfindlich.

Bichlormethyldithionsäure.

Syn.: Chlorformylunterschwefelsäure.

Formel: $HO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) {}^\frown S_2 O_5$.

Diese Säure entsteht durch Auflösen von Zink in Trichlormethyldithionsäure, wobei gleichzeitig Chlorzink gebildet wird, ohne dass freier Wasserstoff auftritt, nach folgender Gleichung:

$$HO . (C_2 Cl_3) {}^\frown S_2 O_5 + 2 Zn = ZnO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) {}^\frown S_2 O_5 + Zn Cl.$$

Sie bildet sich ferner durch Kochen von schwefligsaurem Kohlenchlorid: $C Cl . S O_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe Suppl.), mit Aetzkali:

$$2 (C Cl . S O_2) + KO . HO = KO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) {}^\frown S_2 O_5.$$

Das Kalisalz der Säure, welches man im ersten Falle durch Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Kali, im letzteren Falle nach Neutralisation des überschüssigen Aetzkalis mit Kohlensäure in Lösung erhält, ist dann stets noch mit kohlensaurem Kali und Chlorkalium gemengt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und dann mit kochendem Alkohol extrahirt, woraus sich das bichlormethyldithionsaure Kali beim Erkalten ziemlich rein abscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann es leicht vollständig vom anfangs beigemengten Chlorkalium befreit werden. — Die Abscheidung der Säure aus jenem Salze gelingt leicht auf die S. 247 bei der Methyldithionsäure beschriebene Weise. Da sie in kochendem Aether löslich ist, so kann man sie durch Auskochen der concentrirten Säurelösung mit Aether leicht von etwa noch beigemengten Salzen befreien. Sie bildet nach dem Verdunsten des Aethers eine stark saure, aber noch gefärbte Flüssigkeit, welche durch Schwefelblei leicht entfärbt wird, dadurch, dass man mit Wasser verdünnt, Bleioxyd darin auflöst und nachher durch Schwefelwasserstoff fällt. Aus der abfiltrirten klaren Flüssigkeit krystallisirt sie im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen Prismen, welche an der Luft zerfliefsen, und daher schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind. Die krystallisirte Säure schmilzt in der Wärme und verträgt eine Temperatur von 140°, ohne zersetzt zu werden; stärker erhitzt, stöfst sie weifse Dämpfe aus und schwärzt sich von abgeschiedener Kohle. — Stark oxydirende Körper, wie kochende Salpetersäure, Salpetersalzsäure und Chromsäure, sind ohne Einwirkung darauf.

Die Salze der Bichlormethyldithionsäure besitzen mit denen der beiden obigen chlorärmeren Säuren grofse Aehnlichkeit, und sind wie jene sämmtlich in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie unterscheiden sich aber wesentlich davon durch ihr Verhalten beim Glühen, indem neben schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd die Salzsäure als constantes Zersetzungsproduct auftritt, während durch Kohle schwach gefärbtes Chlorkalium hinterbleibt.

Bichlormethyldithionsaures Ammoniak krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung in Zoll langen, farblosen durchsichtigen, luftbeständigen Prismen.

Bichlormethyldithionsaures Kali: $KO . (C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2O_5$ (über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet), ist wie im Wasser so in kochendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in kleinen perlmutterglänzenden Schüppchen. Kalter absoluter Alkohol nimmt beinahe nichts davon auf. Die Krystalle sind luftbeständig und ertragen, ohne Zersetzung zu erleiden, eine Temperatur von 250°. Ihre wässerige Auflösung reagirt neutral und besitzt einen schwach salzigen Geschmack.

Bichlormethyldithionsaures Silberoxyd: $AgO.(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right.)$ S_2O_5, kann nur bei vollständigem Abschluss des Lichtes durch Verdampfen seiner Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden. In fester Form verträgt es eine Temperatur von 150°, ohne verändert zu werden.

Trichlormethyldithionsäure.

Syn.: Chlorkohlenunterschwefelsäure.

Formel: $HO . (C_2 Gl_3)^\frown S_2 O_5$.

Diese Säure entsteht in Verbindung mit Kali neben Chlorkalium durch Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids: $C Gl_2 . S O_2$ (s. d. unter Chlorkohlenstoffe, Suppl.), mit Kali, nach folgender Gleichung:

$$2(C Gl_2 . S O_2) + 2 KO = KO . (C_2 Gl_3)^\frown S_2 O_5 + K Gl.$$

Wässerige Kalilauge wird mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid bis zur vollständigen Neutralisation digerirt, dann das unzerlegte schwefligsaure Kohlensuperchlorid durch Destillation entfernt, und die farb- und geruchlose Flüssigkeit durch fortgesetztes Abdampfen concentrirt, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche zu zeigen beginnt. Beim Erkalten krystallisirt das trichlormethyldithionsaure Kali in dünnen durchsichtigen Tafeln. Es wird durch Auspressen von der an Chlorkalium reichen und zugleich auch etwas schwefelsaures Salz enthaltenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Eine gleiche Zersetzung des schwefligsauren Kohlensuperchlorids bewirkt Barytwasser (s. u. trichlormethyldithionsaurer Baryt).

Die Darstellung der freien Säure gelingt am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure wird durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt und das aufgelöste Bleisalz dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Abdampfen der abfiltrirten sauren Flüssigkeit krystallisirt die Trichlormethyldithionsäure in kleinen farblosen Prismen; nach dem völligen Eintrocknen im Vacuum über Schwefelsäure bildet sie eine weifse undurchsichtige, an der Luft äufserst leicht zerfliefsliche, feste, geruchlose Masse von sehr stark saurem Geschmack. In diesem Zustande enthält sie aufser dem basischen Wasseräquivalent noch 2 Aeq. Krystallwasser, und ist nach der Formel: $H O . (C_2 Gl_3)^\frown S_2 O_5 + 2$ aq. zusammengesetzt. Sie schmilzt bei 130° in ihrem Krysrallwasser und beginnt über 160° zu sieden, indem sie sich theilweise verflüchtigt, zum gröfsten Theile aber in Salzsäure, schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas zerlegt. — Wie die übrigen Methyldithionsäuren wird sie durch die meisten der stärkeren Oxydationsmittel, durch Kochen mit rauchender Salpetersäure, Königswasser oder Chromsäure nicht verändert. Nur durch den im Kreise des galvanischen Stroms am positiven Pol sich ausscheidenden Sauerstoff erleidet sie eine Oxydation und totale Zerstörung, indem Schwefelsäure, Kohlensäure und verschiedene Oxydationsstufen des Chlors nebst Chlorwasserstoffsäure neben einander auftreten.

Sie gehört zu den stärkeren Säuren und treibt alle flüchtigeren Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, aus ihren Verbindungen aus. Zink wird davon leicht und ohne Gasentwickelung gelöst, indem bichlormethyldithionsaures Zinkoxyd gebildet wird (s. Bichlormethyldithionsäure).

Die Salze der Trichlormethyldithionsäure sind wie die der vorigen Säuren in Wasser, die meisten auch in Alkohol leicht löslich, und besitzen einen herben metallischen Geschmack. Beim Glühen zerfallen sie in schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd und schwefelsäurefreies Chlormetall. Da Chlorkohlenoxydgas unter den Zersetzungsproducten

der übrigen gechlorten Methyldithionsäuren fehlt, so lässt sich jene Säure durch obiges Verhalten ihrer Salze leicht entdecken und von diesen unterscheiden. Die folgenden Salze sind meist durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen dargestellt.

Trichlormethyldithionsaures Ammoniak schiefst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung leicht in grofsen regelmäfsigen Prismen an. Es ist luftbeständig, zerfällt in höherer Temperatur in Salmiak, schweflige Säure und Chlorkohlenoxyd.

Trichlormethyldithionsaurer Baryt: $BaO.(C_2Gl_3)^\frown S_2O_5 + aq.$ (bei 100°). Man erhält dies Salz analog dem Kalisalze direct durch Kochen von schwefligsaurem Kohlensuperchlorid mit Barytwasser, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorbarium und ein wenig schwefelsaurem Baryt (letzterer von einer secundären Zersetzung herrührend). Die abfiltrirte, neutrale, vom überschüssigen schwefligsauren Kohlensuperchlorid befreite Salzlösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Aus der Auflösung schiefst dann durch Verdampfen des Alkohols das Barytsalz in kleinen farblosen Krystallblättchen an. Durch freiwilliges Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man es in gröfseren Tafeln krystallisirt. Es verliert sein Krystallwasser erst bei ungefähr 150°, ohne dabei eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Trichlormethyldithionsaures Bleioxyd: $PbO.(C_2Gl_3)^\frown S_2O_5 + 2\,aq.$ (lufttrocken). Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung in breiten Tafeln von obiger Zusammensetzung, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und schon über 150° anfangen, sich zu zersetzen. Seine Auflösung hat einen süfsen herben Geschmack und saure Reaction.

Ein lösliches basisches Salz entsteht durch Kochen der neutralen Verbindung mit Bleioxyd. Die Lösung zeigt eine schwach alkalische Reaction, wird an der Luft durch Absorption von Kohlensäure getrübt und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer amorphen Salzmasse ein.

Trichlormethyldithionsaures Kali: $KO.(C_2Gl_3)^\frown S_2O_5 + 2\,aq.$ Die Darstellung dieses Salzes ist bereits S. 252 beschrieben. Es bildet durchsichtige Tafeln von herbem, widerlichem Geschmack, verliert seine Krystallwasser schon an der Luft, indem es verwittert, und ist bei 100° getrocknet vollkommen wasserfrei.

Es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, erst über 300° hinaus wird es auf die S. 252 angegebene Weise zersetzt.

Trichlormethyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO.(C_2Gl_3)^\frown S_2O_5 + 5\,aq.$, bildet luftbeständige blaue Tafeln. Verliert bei 180° zwei Aeq. Krystallwasser. Die drei anderen Wasseräquivalente gehen erst bei einer Temperatur fort, wo das Salz selbst anfängt, zersetzt zu werden.

Trichlormethyldithionsaures Natron bildet dünne rhombische Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern; ist in Wasser viel leichter löslich, als das Kalisalz.

Trichlormethyldithionsaures Silberoxyd: $AgO.(C_2Gl_3)^\frown S_2O_5 + 2\,aq.$, krystallisirt leicht in klaren farblosen Prismen durch Abdampfen der Lösung bei Abschluss von Licht im Vacuum über Schwefelsäure. Die Lösung reagirt sauer und hat einen süfslichen metallischen Geschmack. Durch Kochen oder am Lichte wird sie leicht geschwärzt. Die trockene Verbindung hält sich dagegen selbst im directen Sonnen-

lichte lange Zeit unverändert. Sie verliert bei 100° leicht ihr Krystallwasser.

Ueber die chemische Constitution der obigen vier Säuren ist von Kolbe anfänglich die Hypothese aufgestellt, dass sie sämmtlich Unterschwefelsäure enthalten, mit verschiedenen Paarlingen: C_2H_3, C_2H_2Cl, C_2HCl_2 und C_2Cl_3, verbunden. Seitdem man weiſs, dass manche Elemente, wie As, Sb, N, C_2, ähnlich wie mit Sauerstoff, Chlor u. a., auch mit Wasserstoff, Methyl, Aethyl etc. in Verbindung treten, und im letzteren Falle zusammengesetzte (sogen. gepaarte) Radicale bilden, deren chemische Affinitäten die ihrer näheren Bestandtheile bei weitem übertreffen, und seitdem es ferner kaum noch einem Zweifel unterliegt, dass derartige zusammengesetzte Radicale in der Ameisensäure, Essigsäure und den übrigen der Reihe der fetten Säuren angehörenden Verbindungen vorhanden sind — nämlich C_2 mit H oder dessen Homologen gepaart —, gewinnt die Ansicht groſse Wahrscheinlichkeit, dass auch die jenen Säuren so nahe verwandte Methyldithionsäure (nebst ihren Substitutionsproducten) eine ähnliche Constitution besitze. Es erscheint daher richtiger, dieselbe als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten gepaarten Radicals von der Formel: $(C_2H_3)^\frown S_2$ zu betrachten, in dessen Paarling dann der Wasserstoff successive durch gleich viele Chloräquivalente substituirt werden kann. *H. K.*

Methylen. Gleichwie Dumas in den Aethylverbindungen einen Kohlenwasserstoff (C_4H_4) annimmt, welcher mit 1 At. Wasser das Aethyloxyd und mit 2 At. Wasser das Aethyloxydhydrat bildet, so betrachtet er auch die Methylverbindungen als bestehend aus einem Kohlenwasserstoff: C_2H_2, welcher er Methylen [1]) (von *μέθυ*, Wein, und von *ὕλη*, Holz) nennt, und Wasser oder Wasserstoffsäuren. Demzufolge wäre das Methyloxyd: $C_2H_2 + HO$, das Methyloxydhydrat: $C_2H_2 + 2HO$, das Methylchlorür: $C_2H_2 + HCl$, und die Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren würden Verbindungen dieser Säuren mit Methylen und Wasser seyn. Das neutrale schwefelsaure Methyloxyd bestände also aus: $C_2H_2 + SO_3 . HO$, das oxalsaure Methyloxyd aus: $C_2H_2 + C_2O_3 . HO$ etc.

Die Abscheidung des Methylens ist aber bis jetzt nicht gelungen. Da das Elayl nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht wie das hypothetische Methylen hat, so würde man beide für identisch halten können; doch muss dagegen angeführt werden, dass das Elayl noch nicht unter den Zersetzungsproducten der Methylverbindungen aufgefunden worden ist, und ebenso wenig lassen sich aus dem Elayl Verbindungen, welche der Methylreihe angehören, darstellen.

Am wahrscheinlichsten war es, dass das Methylen durch Erhitzen von Methylchlorür mit Kalikalk erhalten werden könne, da das Aethylchlorür unter denselben Umständen in Chlorkalium, Wasser und Elayl zerfällt. Dumas und Stass [2]) leiteten deshalb das Methylchlorürgas über ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk, wobei aber nicht die beabsichtigte Zersetzung erfolgte; es traten nämlich auſser Chlorkalium nur die Zersetzungsproducte des Methyloxyds auf, und Dumas gesteht

[1]) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 4 u. 50.

[2]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166.

deshalb selbst zu, dass das erhaltene Resultat nicht für die Existenz des Methylens in den Methylverbindungen spreche. *Str.*

Methylen, Verbindungen, s. **Methyl**, **Methyloxyd**, **Methyloxydhydrat** ff.

Methylenäther syn. mit **Methyloxyd**.

Methylenbihydrat syn. mit **Methyloxydhydrat**.

Methylenhydrat syn. mit **Methyloxyd**.

Methylfluorür, Fluorwasserstoffsaures Methylen, *Hydrofluorate de Methylène;* von Dumas und Peligot[1]) dargestellt.

Formel: $(C_2H_3)F$.

Man erhält diese Verbindung durch Destillation eines Gemisches von Fluorkalium mit schwefelsaurem Methyloxyd und Auffangen des gasförmigen Products über Wasser.

Es ist farblos, hat einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch, greift das Glas nicht an, und brennt unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure mit bläulicher Flamme. 100 Thle. Wasser lösen 166 Thle. Methylfluorürgas auf. Das specif. Gew. beträgt, nach Dumas und Peligot, 1,186. *Str.*

Methylharnstoff s. **Methylamin**.

Methyliak syn. mit **Methylamin**.

Methyljodür, Jodwasserstoffsaures Methylen, *Hydrojodate de Methylène.*

Formel: $(C_2H_3)I$.

Es wird, nach Dumas und Peligot[2]), erhalten, wenn man in eine Lösung von 8 Thln. Jod in 12 — 15 Thln. Holzgeist 1 Thl. Phosphor in kleinen Stücken einträgt und das Gemisch bei gelinder Wärme der Destillation unterwirft. Nach Pierre[3]) sollen auf 48 Thle. Jod 90 Thle. Holzgeist und 5 Thle. Phosphor angewandt werden. Die ersten Stückchen Phosphor bewirken eine mit Erhitzung und Jodwasserstoffsäurebildung begleitete Reaction; zeigt sich bei fernerem Zusatz kein Aufwallen der Flüssigkeit mehr, so kann der noch übrige Phosphor zugefügt und die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Nach beendigter Destillation befindet sich in der Retorte ein farbloser Rückstand, bestehend aus phosphoriger Säure, Methyloxydphosphorsäure und überschüssig angewandtem Phosphor; das Destillat besteht aus Holzgeist und Methyljodür, welches mit Wasser ausgefällt und zur Entfernung von anhängender Jodwasserstoffsäure zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser von 0° gewaschen wird. Um es von Feuchtigkeit zu befreien, wird es einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und rectificirt.

Das Methyljodür ist ein neutrales, farbloses, mit Wasser nicht

[1]) Institut Nro. 101. 1835. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 59.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 29. — Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 20. — [3]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LVI, S. 147.

mischbares Liquidum, welches bei — 35°,43 nicht erstarrt. Es hat einen stechenden ätherischen Geruch, siedet unter 0,750 M. Druck bei 43°,8 und hat 2,199 specif. Gew. Das specif. Gew. in Gasform beträgt 4,883. Es lässt sich schwierig anzünden und verbrennt unter Entwickelung violetter Joddämpfe. Wasser von 0° löst das Methyljodür in unbedeutender Menge, in Holzgeist, Weingeist und Aether ist es dagegen leicht löslich.

Durch Chlorwasserstoff wird das Methyljodür nicht angegriffen. Leitet man aber an einem wenig erleuchteten Orte in Methyljodür, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, einen langsamen Strom von Chlorgas, so entwickelt sich, nach Pierre[1]), unter Abscheidung von Jod reines Methylchlorürgas.

Durch Erhitzen von Methyljodür mit metallischem Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bis auf etwa 150° C. entstehen Methylgas und Jodzink ($C_2H_3I + Zn = ZnI + C_2H_3$), unter gleichzeitiger Bildung einer weifsen krystallinischen Substanz, die, nach Frankland[2]), eine Verbindung des Methyls mit Zink ist (vergl. d. Art. Methyl).

Phosphor auf gleiche Weise mit Methyljodür erhitzt, veranlasst ebenfalls eine Zersetzung. Es entwickelt sich aber dabei kein Gas, und Frankland ist der Ansicht, dass die entstehenden Producte ähnlich denen sind, welche P. Thénard durch Zersetzung des Methylchlorürs mit Phosphorcalcium erhielt. *Str.*

Methylkohlensäure s. Methyloxydkohlensäure.

Methylmercaptan syn. mit Methylsulfhydrat s. d.

Methylol syn. mit Methylwasserstoff und Grubengas s. d.

Methyloxaminsäure s. Methylamin.

Methyloxyd, Methyläther, Methylenhydrat, *Monohydrate de methylène.* Von Dumas und Peligot[3]) entdeckt und analysirt.

Formel: $(C_2H_3)O$.

Es wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und Auffangen des entweichenden Gases über Quecksilber. Der Inhalt der Retorte färbt sich anfangs dunkel, und wird zuletzt schwarz, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure. Diese Säuren nebst etwas Holzgeist und schwefelsaurem Methyloxyd sind beständige Begleiter des Methyloxyds, von welchen es am besten dadurch befreit wird, dass man das Gas zuerst durch eine geringe Menge kalten Wassers streichen lässt, und es darauf zur vollständigen Entfernung der schwefligen Säure und Kohlensäure 24 Stunden lang mit festem Aetzkali zusammenbringt.

[1]) Journ. de Pharm. [3] T. XIII, S. 156. — [2]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXXI, S. 213.

[3]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 19. — Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 12.

Das Gas ist farblos, hat einen angenehm aromatischen Geruch, brennt mit blassblauer Flamme, und wird bei — 16° nicht flüssig. Das specif. Gew. beträgt 1,617; es hat demnach nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe specif. Gew. in Gasform wie das Aethyloxydhydrat. Wasser löst bei einer Temperatur von + 18° ungefähr sein 37faches Volumen davon auf, und bekommt dadurch einen ätherischen Geruch und einen pfefferartigen Geschmack. In Holzgeist und Weingeist ist es viel löslicher als in Wasser; ebenfalls löst Schwefelsäure eine grofse Menge davon auf, giebt es aber beim Vermischen mit Wasser gröfstentheils wieder ab.

Da das Methyloxyd in den zusammengesetzten Aetherarten den elektropositiven Bestandtheil ausmacht, also offenbar ein basischer Körper ist, dem auf obige Weise bereiteten Methyloxyd aber die basischen Eigenschaften in so weit fehlen, als es sich nicht mit Säuren vereinigt, wenn es mit den Hydraten derselben in Berührung kommt, so ist Berzelius der Ansicht, dass das beschriebene Methyloxyd nur eine isomerische Modification des in den zusammengesetzten Aetherarten enthaltenen sey. Dieser Ansicht steht aber nicht nur entgegen, dass sich, nach Regnault[1]), trockenes Methyloxyd mit wasserfreier Schwefelsäure direct zu neutralem schwefelsauren Methyloxyd vereinigt, und es also nicht unwahrscheinlich ist, dass auch mit anderen wasserfreien Säuren Verbindungen hervorgebracht werden können; sondern es lassen sich auch noch andere Gründe dagegen aufführen, dieselben, welche schon beim Aethyloxyd (Suppl. S. 79) hervorgehoben sind, auf welche also hier verwiesen werden kann.

Zersetzungen des Methyloxyds. Wird Methyloxyd über ein schwach erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalk geleitet, so entwickelt sich, nach Versuchen von Dumas und Stass[2]), Wasserstoff und das Kali verbindet sich zunächst mit Ameisensäure, die aber unter Wasserstoffentwickelung eine noch weitere Zersetzung in Kohlensäure erleidet ($C_2H_3O + KO + 2HO = KO \, . \, C_2HO_3 + 4H$ und $KO \, . \, C_2HO_3 + KO \, . \, HO = 2(KO \, . \, CO_2) + 2H$).

Chlorgas wirkt so heftig auf Methyloxyd ein, dass leicht Entzündung und Explosion erfolgen können. Diese Gefahr ist aber nur im Anfange der Operation vorhanden; wenn eine gewisse Menge Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, so findet eine ruhigere Einwirkung statt, und Regnault[3]) ist es auf folgende Weise geglückt, chlorhaltige Substitutionsproducte des Methyloxyds hervorzubringen. Er liefs beide Gase in vollkommen getrocknetem Zustande in einem grofsen Ballon, welcher mit einer Röhre zum Abfliefsen der condensirten Producte versehen war, zusammentreten, entfernte aber die Mündungen der Leitungsröhren so weit von einander, dass die Gase nicht in unmittelbare Berührung kommen konnten, sondern sich vorher mit viel Luft mengen mussten. Es dauert in diesem Falle oft eine Stunde, ehe eine Reaction bemerkbar wird, ist diese aber eingetreten, so müssen die Verhältnisse der Gase mit der gröfsten Sorgfalt regulirt werden, weil sonst eine Explosion unvermeidlich ist. Lässt man die Gase in dem Verhältniss zu-

[1]) Annal. der Pharm., Bd. XXVII, S. 11. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIII. p. 157. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 166. — [3]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXI, p. 396. Annal. der Chemie und Pharm., Bd. XXXIV, S. 29.

sammentreten, dass sie sich ziemlich genau zersetzen, so sammelt sich bald, unter reichlicher Chlorwasserstoffentwickelung, ein leicht bewegliches Liquidum an, welches durch Destillation gereinigt werden kann.

Diese Verbindung (*éther methylique monochloruré*) fand Regnault nach der Formel C_2H_2ClO zusammengesetzt; sie lässt sich als Methyloxyd betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist. Der Geruch ist erstickend, ähnlich dem der Chlorkohlensäure, und reizt die Augen zu Thränen. Sie siedet bei 105° und hat bei 20° C. 1,315 spec. Gew. Wie das Methyloxyd zeigt diese Verbindung eine Verdichtung zu 2 Vol., nach einer Mittelzahl von zwei Versuchen beträgt die Dampfdichte 3,909.

Wird der *éther methylique monochloruré* an einem ganz hellen Orte noch weiter mit Chlorgas behandelt, so wird auch ein zweites Wasserstoffäquivalent eliminirt und durch Chlor ersetzt. Das Product nennt Regnault *éther methylique bichloruré* $= C_2HCl_2O$. Berzelius dagegen verdreifacht die Formel, und betrachtet es als eine Verbindung von Ameisensäure und Chloroform $= C_2HO_3 + 2C_2HCl_3$ (Formyl-Aci-Bichlorid). Diese Verbindung hat grofse Aehnlichkeit mit der vorhergehenden, auch der Geruch ist kaum davon verschieden. Sie hat bei 20° C. 1,606 specif. Gew., siedet bei etwa 130° und das specif. Gew. des Gases beträgt 6,376. Bei zu Grundelegung der Regnault'schen Formel sind also die Elemente in dieser Verbindung auf gleiche Weise verdichtet, wie im *éther methylique monochloruré*.

Bei der Behandlung des *éther methylique bichloruré* mit Chlor im Sonnenlicht wird auch das letzte Wasserstoffäquivalent gegen Chlor ausgewechselt, es entseht dadurch der *éther methylique perchloruré* $= C_2Cl_3O$ (nach Berzelius Kohlen-Aci-Trichlorid $= CO_2 + 3CCl_2$), welches ein aufserordentlich stark und erstickend riechendes Liquidum bildet, bei ungefähr 100° siedet und dessen specif. Gew. 1,594 beträgt. Es zeigt nicht mehr dieselbe Condensation wie das Methyloxyd und die vorhergehenden chlorhaltigen Aether, wodurch sich auch der niedere Siedepunkt erklärt; nach Regnault's Formel hat eine Verdichtung zu 4 Vol. stattgefunden, wonach die berechnete Dampfdichte 4,360 beträgt. Gefunden wurde sie = 4,670, welche Abweichung wahrscheinlich von einer geringen Beimengung des vorigen Aethers herrührt. *Str.*

Methyloxyd: carbaminsaures-, (Kohlenacichlorid-kohlensaures) und oxychlorkohlensaures- s. Methyloxydhydrat, Verwandlung desselben durch Chlorkohlenoxyd. — Zweifach traubensaures- s. Methyloxydtraubensäure. — Zweifach weinsaures- s. Methyloxydweinsäure. — Die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Sauerstoffsäuren s. unter den betreffenden Säuren.

Methyloxydhydrat — Holzgeist, Holzalkohol, Methylenbihydrat, Pyro-Holzäther, *Hydrate d'oxyde de methyle*, *Bihydrate de méthylène*, *Esprit pyro-xilique*, — ein dem Aethyloxydhydrat in jeder Beziehung ähnlicher Körper, bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist, nach Dumas und Peligot, zu etwa 1 Proc. im rohen Holzessig enthalten. Das durch fractionirte Destillation des Holzessigs gewonnene Product wird als roher Holzgeist in den Handel gebracht, häufiger aber wird eine

vorläufige Reinigung durch Rectification über Kalkhydrat vorgenommen, und dadurch der gereinigte Holzgeist des Handels erhalten (vergl. d. Art. Holzgeist, Bd. III, S. 904). Nach Peligot[1]) bildet sich das Methyloxydhydrat in reichlichster Menge, wenn Stoffe, die hauptsächlich aus Holzfaser bestehen, mit einer gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmälig bis zum Siedepunkte des Quecksilbers erhitzt werden. Fertig gebildet wird es in der Natur eben so wenig angetroffen wie der Weingeist; man kennt aber eine natürlich vorkommende Verbindung des Methyloxyds mit Salicylsäure, das Gaultheriaöl (s. d.), aus welchem es durch Destillation mit Kalilauge erhalten werden kann.

Formel, nach Dumas und Peligot: $C_2H_4O_2 = C_2H_3O.HO$.

Das Methyloxydhydrat unterscheidet sich demnach vom Aethyloxydhydrat durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff.

Es giebt wenige organische Verbindungen, die hinsichtlich ihrer Natur so verschieden beurtheilt worden sind, als der Holzgeist. Schon im Jahre 1812 wurde er von Philipps Taylor[2]) im Holzessig beobachtet, aber erst 10 Jahre später als ein eigenthümlicher Körper beschrieben. Colin[3]) hielt ihn für Essigäther, Döbereiner[4]) für Weingeist und erst durch die darauf folgenden Untersuchungen von Macaire und Marcet d. J.[5]), Gmelin[6]) und Liebig[7]) wurde die eigenthümliche Natur desselben aufser Zweifel gestellt.

Eine vollkommene Reinigung war diesen Chemikern jedoch nicht gelungen. Aus Macaire's und Marcet's Angaben und Analysen muss man schliefsen, dass sie ein Gemenge von Holzgeist und essigsaurem Methyloxyd untersucht haben. Liebig's Reinigungsmethode bestand darin, dass er in sog. gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium auflöste, das sich abscheidende brenzliche Oel abhob und den Rückstand im Wasserbade einer Destillation unterwarf, worauf das Destillat wiederholt über Chlorcalcium rectificirt wurde. Bei späteren Untersuchungen hat es sich aber herausgestellt, dass auf diese Weise immer ein Gemenge von Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und Methol, dem bisweilen auch Aceton beigemengt ist, erhalten wird, und Liebig's Analysen stimmten deshalb noch nicht mit der wirklichen Zusammensetzung des Holzgeistes überein.

Reichenbach[8]), welcher darauf einige Versuche mit diesem Körper anstellte, erklärte ihn für ein Gemisch von Essigäther, dem er den Namen Mesit beilegte, und von Weingeist, der sich durch Gährung der im Holze enthaltenen zuckerartigen Stoffe erzeugt habe.

Erst durch die ausgezeichnete Untersuchung von Dumas und Peligot[9]) wurde die wahre Natur des Holzgeistes erkannt und wir verdanken diesen Chemikern nicht nur die genaue Ausmittelung seiner Zusammensetzung, sondern auch ein sorgfältiges Studium seiner Verbindungen und Zersetzungen. Es stellte sich dadurch die vollkommenste Analogie zwischen dem Weingeist und dem Holzgeist heraus, so dass

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXX, p. 218. — [2]) Phil. Mag., [4] Vol. LX, p. 315. — [3]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. XII, p. 206. — [4]) Schweigg. Journ., Bd. XXXII, S. 487. — [5]) Schweigg. Journ., Bd. XL, S. 348. — [6]) Dessen Handb. d. theoret. Chemie, 3. Ausg., Bd. II, S. 344. — [7]) Annal. der Physik, Bd. XXVII, S. 613. — [8]) Schweigg. Journ., Bd. LXIX, S. 175 u. 241. — [9]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 5. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 1.

alles, was für einen dieser Körper als richtig erkannt ist, auch bei dem anderen Anwendung finden muss.

Die grofse Verschiedenheit der von so ausgezeichneten Chemikern, wie von Liebig einerseits und von Dumas und Peligot andererseits, erhaltenen analytischen Resultate veranlasste Kane[1]) und Gmelin[2]), den Holzgeist des Handels einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Beiden gelang die Abscheidung des Methyloxydhydrats, und Kane erhielt aufserdem einen ölförmigen Kohlenwasserstoff (Methol), in welchem er aber einen Sauerstoffgehalt annahm, weil derselbe etwas von dem zum Trocknen angewandten Chlorcalcium aufgelöst hatte, und die Analysen also einen scheinbaren Verlust gaben. Er wies ferner nach, dass der Holzgeist mit Chlorcalcium eine Verbindung bilde, die zur Zersetzung einer weit höheren Temperatur als die des kochenden Wassers bedürfe, und dass bei der Destillation eines nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigten gewöhnlichen Holzgeistes im Wasserbade zuerst ein Gemenge von Holzgeist mit diesem Oele übergehe. Hiernach war es unzweifelhaft, dass Liebig keinen reinen Holzgeist untersucht hatte; dessenungeachtet scheint aber Kane den Liebig'schen Holzgeist nicht als ein Gemenge zu betrachten, denn er stellte für denselben eine neue Formel auf und nannte ihn Formosal.

Gmelin, welcher zu seinen Versuchen von demselben Holzgeist anwandte, welcher zu Liebig's Untersuchung gedient hatte, erhielt nach dem von Liebig eingeschlagenen Reinigungsverfahren eine Flüssigkeit, die mit Liebig's Holzgeist in der Zusammensetzung ziemlich nahe übereinkam; als er aber den Rückstand, der bei der Siedhitze des Wassers nichts mehr abgab, über freiem Feuer erhitzte, erhielt er ein Destillat, welches gröfstentheils aus Methyloxydhydrat bestand. Die bei der Siedhitze des Wasserbades übergegangene Flüssigkeit zeigte bei wiederholten Rectificationen über Chlorcalcium eine fortwährende Zunahme an Kohlenstoff und eine Abnahme an Wasserstoff, was daher rührte, dass demselben durch das Chlorcalcium bei jeder Rectification ein Theil des Holzgeistes entzogen und also im Destillate die Menge des Methols vergröfsert wurde. Gmelin bezeichnet dieses Gemenge von Methol, essigsaurem Methyloxyd und Holzgeist mit dem Namen Lignon.

Kurz darauf wählten zwei junge Chemiker, Weidmann und Schweizer[3]), den Holzgeist zum Gegenstand ihrer ersten Untersuchung und es kann bei der Schwierigkeit des Gegenstandes nicht auffallen, dass dieselbe mit zu wenig Umsicht ausgeführt wurde, als dass ein irgend brauchbares Resultat daraus hervorgehen konnte. Sie arbeiteten hauptsächlich mit dem Theile des gewöhnlichen Holzgeistes, der nach dem Vermischen desselben mit Chlorcalcium im Wasserbade übergeht und nannten dieses Gemenge Xylit. Sie gestanden zwar ein, dass es keinen Weg gebe, denselben unter allen Umständen rein zu erhalten, sie liessen dies vielmehr lediglich vom Zufall abhängen, und ihre Analysen zeigen Schwankungen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt von 1 — $1\frac{1}{2}$ Proc. Dessenungeachtet stellten sie eine Formel für den Xylit auf, und betrachteten ihn als unteracetyligsaures Methyloxyd ($C_2H_3O . C_4H_3O_{1\frac{1}{2}}$).

[1]) Journ. für prakt. Chemie, Bd. VII, S. 96, und Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 164. — [2]) Annal. d. Pharm., Bd. XXV, S. 47. — [3]) Annal. d. Physik, Bd. XLIII, S. 593, Bd. XLIX, S. 135 u. 293, Bd. L, S. 265.

Liebig's Holzgeist, Formosal, Lignon und Xylit sind demnach sämmtlich Namen für Gemenge von Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und Methol, denen sich mitunter noch ein vierter und fünfter Körper, namentlich Aceton zugesellen mag, und die Differenzen in den Analysen rühren allein von der relativen Menge dieser Bestandtheile her.

Der rohe Holzgeist enthält aufser den genannten Bestandtheilen Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammoniak und empyreumatische Oele, bisweilen auch Aldehyd, und das Verhältniss zwischen diesen Bestandtheilen scheint, je nach der Temperatur, bei welcher das Holz verkohlt wurde, in hohem Grade zu variiren.

Zur Darstellung des reinen Methyloxydhydrats unterwirft man den rohen Holzgeist, nach Dumas und Peligot, einer zweimaligen Destillation mit gebranntem Kalk aus dem Wasserbade, stellt das stark ammoniakalische Product einige Tage bei Seite, wodurch sich ein bräunlichrothes Pulver, ein Zersetzungsproduct der empyreumatischen Oele, abscheidet, fügt darauf Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und unterwirft die von der abgesetzten theerartigen Materie getrennte Flüssigkeit einer Destillation aus dem Wasserbade. Der Holzgeist zeigt die Eigenthümlichkeit, sowohl für sich, wie auch bei Gegenwart von Kalk, mit heftigem Stofsen zu kochen, was man am besten dadurch beseitigt, dass man etwas Quecksilber in den Kolben schüttet. Auch ein hineingelegter Platindraht verhindert das stofsweise Aufkochen. Das Destillat wird darauf wiederholt über gebranntem Kalk (im Wasserbade) rectificirt, bis durch Wasser keine Trübung mehr entsteht. Durch Destillation mit eingesenktem Thermometer, wobei man nur den Theil auffängt, welcher bei 66,5° übergeht, wird endlich der Holzgeist vollkommen rein erhalten.

Bei dieser Reinigung werden Essigsäure und ein Theil der empyreumatischen Oele schon bei der ersten Behandlung mit Kalk gebunden und das essigsaure Ammoniak zersetzt. Ebenfalls findet eine allmälige Zersetzung des essigsauren Methyloxyds in Methyloxydhydrat und Essigsäure, welche letzter sich mit dem Kalk verbindet, statt, und das Methol bleibt theils wegen seines höheren Siedepunkts zurück, theils wird es durch den Kalk in einen harzähnlichen Körper verwandelt.

Kane benutzt zur Reinigung des Holzgeistes das Verhalten des Methyloxyds gegen Chlorcalcium, mit welchem es, wie schon angeführt, eine Verbindung eingeht, die bei 100° nicht zersetzt wird. Er löst in gereinigtem Holzgeist des Handels Chlorcalcium bis fast zur Sättigung auf, entfernt durch Destillation im Wasserbade einen Theil der fremden Beimengungen, und unterwirft den Rückstand, nachdem ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt ist, einer neuen Destillation aus dem Wasserbade. Der übergehende Holzgeist wird darauf durch zweimalige Rectification über gebranntem Kalk entwässert. Nach Weidmann und Schweizer gelingt diese Reinigung übrigens nur dann, wenn grofse Mengen von Holzgeist angewandt werden, und man nur den zuerst übergehenden Theil des Holzgeistes auffängt. Später geht mit dem Holzgeist eine so beträchtliche Menge von Methol über, dass es sich in ölförmigen Tropfen abscheidet.

Der Grund, dass das Methol sowohl zu Anfange wie zu Ende der Destillation übergeht, ist leicht einzusehen. Der Siedpunkt des Methols liegt bei etwa 175° und es verflüchtigt sich deshalb bei der Siedhitze

des Wassers nur unbedeutend. Nimmt aber bei dieser Temperatur ein zweiter Körper Dampfform an, so mischt es sich demselben bei und destillirt, vereinigt mit diesem, über. Das Methol verhält sich in dieser Beziehung ganz wie andere ätherische Oele. So lange der Holzgeist nicht vollständig mit Chlorcalcium gesättigt ist, verflüchtigt sich mit dem Ueberschuss desselben das Methol, später geht nichts mehr über; wird aber die Verbindung des Methyloxydhydrats mit Chlorcalcium durch Wasser zersetzt, so folgt es von Neuem den Holzgeistdämpfen.

Es geht hieraus hervor, dass die von Dumas und Peligot vorgeschlagene Reinigungsmethode der letzteren vorzuziehen ist. Da aber die Zersetzung des essigsauren Methyloxyds und des Methols weit rascher durch kaustisches Kali als durch Kalk erfolgt, so darf man erwarten, dass die Anwendung des ersteren mit gewissen Vortheilen verbunden seyn wird. In der Wärme würde allerdings das Kali auch zersetzend auf den Holzgeist einwirken, lässt man aber beide Körper einige Zeit ohne Anwendung von Wärme und bei Abschluss der Luft in Berührung, und hebt vor der Destillation die alkalische Reaction durch Zusatz von Schwefelsäure auf, so wird die Reinigung gewiss in kürzerer Zeit und auch mit weniger Verlust geschehen können.

Das reine Methyloxydhydrat ist ein sehr leichtflüssiges, wasserhelles Liquidum von eigenthümlichem aromatischem, gleichzeitig dem Alkohol und Essigäther ähnlichem Geruch. Es lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen, ebenfalls mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es darf die Farbe der Reactionspapiere nicht verändern, sich nicht an der Luft braun färben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen dunkeln Niederschlag erzeugen und beim Verdunsten in der Hand keinen terpentinähnlichen Geruch (Methol) hinterlassen. Sein specif. Gew. beträgt nach Dumas und Peligot 0,798 bei 20° C., nach Deville 0,807 bei 9°; es siedet unter 0,761 M. Druck bei 66,5°; das specif. Gew. des Gases beträgt 1,12. Es brennt mit blassblauer Flamme und zeigt gegen kaustische Alkalien, gegen Salze, Harze etc. ein ähnliches Lösungsvermögen wie der Weingeist. Auch Phosphor wird vom Holzgeist in geringer Menge gelöst.

Die Auflösung von Kali oder Natron in Holzgeist verhält sich, nach Dumas und Peligot, ganz so wie eine Auflösung dieser Basen in Weingeist; sie bräunt sich, wenn sie einige Zeit mit der Luft in Berührung bleibt, und wird beim Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung zersetzt. Weidmann und Schweizer behaupten dagegen, dass der Holzgeist selbst durch eine wässerige Kalilösung in der Kälte und ohne Luftzutritt rasch zersetzt werde, wobei ein gelblichweifser flockiger Niederschlag und nach einiger Zeit auch ein ölförmiger Körper entstehen soll. Eine gleiche Zersetzung glaubten diese Chemiker auch bei der Einwirkung von Kali auf die Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren zu beobachten, und nannten den dabei entstehenden Körper Paramethylen, der aber offenbar nichts anderes war, als ein theilweise zersetztes Methol. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, dass diese Beobachtungen an einem unreinen Holzgeist gemacht worden sind.

Kalium wird von wasserfreiem Holzgeist in reichlicher Menge unter Wasserstoffentwickelung aufgenommen, und sucht man eine zu starke Erhitzung durch langsames Eintragen und Abkühlung zu vermeiden, so erhält man eine farblose Lösung, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist, nach Weidmann und Schweizer,

eine Verbindung von Methyloxyd-Kali mit Methyloxydhydrat; doch muss bemerkt werden, dass nach dem Trocknen desselben im luftleeren Raume 2 Proc. Kohlenstoff und 1/2 Proc. Wasserstoff weniger erhalten wurden, als der Formel $KO . C_2H_3O + HO . C_2H_3O$ entspricht. In höherer Temperatur soll diese Verbindung in Holzgeist und Methyloxyd-Kali, an der Luft unter Wasserstoffaufnahme in Kalihydrat und Holzgeist zerfallen.

Uebergiefst man fein gepulverte wasserfreie Baryterde mit wasserfreiem Holzgeist, so löst sie sich unter starker Wärmeentwickelung darin auf, und aus der filtrirten Lösung schiefst beim Verdampfen im luftleeren Raume eine Verbindung in seideglänzenden Nadeln an, die nach Dumas und Peligot's Analyse, der Formel $BaO . C_2H_3O + HO$ entsprechend zusammengesetzt ist. Die Krystalle bräunen sich rasch an der Luft. Beim Erhitzen geht zuerst ein dem Holzgeist ähnliches Liquidum über, wobei die Krystalle ihr Ansehen nicht verändern; beim stärkeren Erhitzen tritt Schmelzung ein, es entweicht ein ölförmiges Product, und zuletzt bleibt kohlensaurer Baryt zurück, der durch etwas Kohle geschwärzt ist.

Die schon erwähnte Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die heifse gesättigte Lösung erkalten lässt. Es bilden sich dann lange glänzende sechsseitige Tafeln, die, nach Kane, aus 1 Aeq. Chlorcalcium und 2 Aeq. Methyloxydhydrat bestehen. An der Luft nehmen die Krystalle rasch Feuchtigkeit auf, zerfliefsen, und zerfallen in Chlorcalcium und Holzgeist. Auch mit Zinnchlorid und Eisenchlorid bildet der Holzgeist krystallinische Verbindungen.

In Bezug auf die neutralen Verbindungen des Methyloxyds mit Säuren muss auf die entsprechenden Säuren verwiesen werden.

Deville hat das specif. Gew. verschiedener Gemenge von Holzgeist und Wasser ausgemittelt und folgende Tabelle für eine Temperatur von 9° C. entworfen:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8070	100	0,9429	40
0,8371	90	0,9576	30
0,8619	80	0,9709	20
0,8873	70	0,9751	10
0,9072	60	0,9857	5
0,9232	50		

Eine andere Tabelle ist von Ure mitgetheilt worden, die aber von der vorhergehenden etwas abweicht. Er stellte seine Versuche bei 15°,5 an, und fand bei dieser Temperatur das specif. Gew. des Methyloxydhydrats = 0,8136. Wahrscheinlich war es nicht vollständig entwässert:

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
0,8136	100,00	0,8822	77,00	0,9242	58,82
0,8216	98,11	0,8842	75,76	0,9266	57,73
0,8256	96,11	0,8876	74,63	0,9296	56,18
0,8320	94,34	0,8918	73,53	0,9344	53,70
0,8384	92,22	0,8930	72,46	0,9386	51,54
0,8418	90,90	0,8950	71,43	0,9414	50,00
0,8470	88,30	0,8984	70,42	0,9448	47,62
0,8514	87,72	0,9008	69,44	0,9484	46,00
0,8564	86,20	0,9032	68,50	0,9518	43,48
0,8596	84,75	0,9060	67,57	0,9540	41,66
0,8642	83,33	0,9070	66,66	0,9564	40,00
0,8674	82,00	0,9116	65,00	0,9584	38,46
0,8712	80,64	0,9154	63,30	0,9600	37,11
0,8742	79,36	0,9184	61,73	0,9620	35,71
0,8784	78,13	0,9218	60,24		

Verwandlungen des Methyloxydhydrats: 1) durch den Sauerstoff der Atmosphäre. Reiner Holzgeist verändert sich nicht an der Luft. Kommt aber der mit Luft gemengte Dampf desselben mit fein zertheiltem Platin in Berührung, so tritt eine rasche Oxydation ein, die sich bis zum Glühen des Platins steigern kann, wenn man dasselbe mit Holzgeist befeuchtet. Der Holzgeist verwandelt sich dabei unter Sauerstoffaufnahme und Abgabe von Wasserstoff in Ameisensäure und Wasser:

$$\underbrace{C_2H_3O.HO}_{\text{Methyloxydhydrat}} + 4O = \underbrace{HO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure}} + 2HO$$

Das Methyloxydhydrat wird demnach auf gleiche Weise oxydirt wie das Aethyloxydhydrat und das Amyloxydhydrat.

2. Durch Sauerstoff im Entstehungsmoment. Wird ein Gemenge von Holzgeist, Braunstein und mäfsig verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so findet man in dem Destillate Methylal (s. d.), Ameisensäure und Aldehyd. Die Gegenwart des letzteren wurde sowohl von Kane[1]), wie auch von Weidmann und Schweizer[2]) beobachtet, aber nicht durch Analysen nachgewiesen. Es ist deshalb möglich, dass der hierbei entstehende Aldehyd nicht der gewöhnliche, sondern der Aldehyd der Ameisensäure $= C_2HO.HO$ ist.

3. Durch Säuren und Salzbilder: a) durch Schwefelsäure. Beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Methyloxydschwefelsäure $= HO.SO_3 + C_2H_3O.SO_3$, die beim Erhitzen in Schwefelsäure und in Methyloxyd oder schwefelsaures Methyloxyd zerfällt. Durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure entstehen gleichzeitig kohlenähnliche Producte, Kohlenwasserstoffe und schweflige Säure.

b) Durch Salpetersäure. Mäfsig verdünnte Salpetersäure wirkt nur unbedeutend auf Holzgeist ein; wird aber Holzgeist mit concentrirter Salpetersäure der Destillation unterworfen, so entsteht eine lebhafte Reaction und man erhält unter Entwickelung rother Dämpfe Ameisensäure und manchmal auch salpetersaures Methyloxyd[3]).

[1]) Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 176. — [2]) Annal. der Physik, Bd. LIX, S. 159. — [3]) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 10.

Behandelt man den Holzgeist mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd in ähnlicher Weise wie den Alkohol zur Darstellung von Knallsilber oder Knallquecksilber, so wird kein Knallpräparat erhalten. Die dabei entstehenden Niederschläge sind, nach Dumas[1]), die oxalsauren Salze von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd.

c) Durch Chlor. Leitet man bei zerstreutem Licht einen Strom von trockenem Chlorgas in Holzgeist, so findet eine rasche Absorption statt; die Flüssigkeit erhitzt sich, nimmt vorübergehend eine rosenrothe Farbe an und es entweichen Salzsäure und Methylchlorür, denen sich später auch Kohlensäure beimengt. Hat die Einwirkung einige Zeit gedauert, so bildet sich auf dem Boden des Gefäfses eine ölartige Schicht, aus der sich nach mehrstündiger Ruhe eine in Nadeln krystallisirende Verbindung abscheidet, die aber, wenn die Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht oder unter Erhitzung fortdauert, vollständig wieder verschwindet.

Das Endproduct ist ein schweres ölförmiges Liquidum, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit aufnimmt und in eine feste Masse übergeht. Nach J. Bouis[2]) wird die Zusammensetzung dieser ölartigen Verbindung durch die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ ausgedrückt, sie würde demnach die Zusammensetzung des dreifach gechlorten Acetons haben. Kane[3]), welcher diesen Körper ebenfalls untersuchte, erhielt bei seinen Analysen etwas weniger Wasserstoff, und stellte deshalb die Formel $C_6H_2Cl_3O_2$ dafür auf. Eine dritte Formel $= C_{12}H_8Cl_5O_5$ wurde endlich noch von Weidmann und Schweizer[4]) aufgestellt. Sie nannten das erhaltene Product Holzgeistchloral (Methylchloral), doch braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Formel sehr unwahrscheinlich, und dass der Name für einen Körper von der angegebenen Zusammensetzung nicht passend ist. Nach Kane wird diese Verbindung durch Kali in einen ölartigen, dem Chloroform ähnlichen Körper und in eine Säure, welche Ameisensäure zu seyn scheint, zerlegt. Ist aber Bouis' Formel richtig, so ist es wahrscheinlich, dass ein Zerfallen in Chloroform und Essigsäure ($C_6H_3Cl_3O_2 + KO.HO = KO.C_4H_3O_3 + C_2HCl_3$) stattfindet.

Bouis hat auch die oben erwähnte, in Nadeln krystallisirende Verbindung untersucht. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen bei 50°, fangen bei 75° an zu sieden, und die Dämpfe verdichten sich zu langen weifsen Nadeln. Während des Siedens tritt Zersetzung ein. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_2H_3O$, man kann demnach die Krystalle als eine Verbindung von zweifach gechlortem Aceton mit 2 At. Methyloxyd betrachten. Kali und Ammoniak wirken kaum darauf ein, Chlor verwandelt sie in directem Sonnenlicht in eine ölartige, erstickend riechende Flüssigkeit, die auf der Haut schmerzhafte Blasen hervorbringt und deren Dampf die Augen heftig reizt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_2Cl_4O_2$ ausgedrückt.

Wird dieser ölartige Körper der Luft ausgesetzt, so nimmt er rasch Feuchtigkeit auf und verwandelt sich in farblose perlmutterglänzende Krystalle $= C_6H_2Cl_4O_2 + 8$aq., die nicht mehr den heftigen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 59. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXI, p. 111. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIV, S. 316. — [3]) Annal. der Pharm., Bd. XIX, S. 171. — [4]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXIII, S. 11.

Geruch der wasserfreien Verbindung besitzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Sie schmelzen bei etwa 35⁰ und fangen bei etwa 90⁰ an zu sieden, wobei Zersetzung eintritt. Beim gelinden Erwärmen oder im luftleeren Raume verlieren die Krystalle 3 At. Wasser und werden undurchsichtig; durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und gehen wieder in die ölartige Verbindung ($C_6H_2Gl_4O_2$) über.

Bouis' Formeln sind sämmtlich aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen abgeleitet; es bleibt aber zweifelhaft, ob die analysirten Verbindungen wirklich aus Holzgeist oder aus beigemengtem Aceton entstanden sind. Das letztere scheint durch die grofse Aehnlichkeit der Formeln angedeutet zu werden. Da durch Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Weingeist, Chloral ($C_4HGl_3O_2$), als Endproduct erhalten wird, so darf man erwarten, dass unter gleichen Umständen aus dem Holzgeist die Verbindung C_2HGlO_2 (Methylchloral) entstehe, was also noch durch weitere Versuche festzustellen ist.

4. Durch Chloride. Zinnchlorid, Eisenchlorid und Antimonsuperchlorid verwandeln, nach Kuhlmann[1]), den wasserfreien Holzgeist beim Erhitzen in Methylchlorür. Wirken diese Chloride in geringerer Menge darauf ein, so entsteht auch Methyloxyd und eine bei 60⁰ siedende ätherische Flüssigkeit. Gegen Ende der Destillation bildet sich ein ölartiger Kohlenwasserstoff und es bleibt ein zusammenklebender kohliger Rückstand. — Chlorsilicium trübt sich beim Vermischen mit Holzgeist, beim Erhitzen der Mischung entsteht eine schwarze Masse und ein sehr übelriechendes Destillationsproduct. — Beim Vermischen von Holzgeist und Chlorschwefelsäure (SO_2Gl) bildet sich nach Regnault[2]) unter Wärmeentwickelung viel Salzsäure und Methyloxydschwefelsäure.

Bringt man Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) mit Holzgeist in Berührung, so entsteht, nach Dumas und Peligot[4]), unter bedeutender Temperaturerhöhung und Salzsäureentwickelung oxychlorkohlensaures Methyloxyd (oxydchlorkohlensaures Methylen, *Chlorcarbonate de Methylène*, Dum.; kohlenacichlorid-kohlensaures Methyloxyd, Berz.) $= C_2H_3O . C_2GlO_3$, welches sich auf Zusatz von Wasser in Gestalt schwerer Tropfen abscheidet ($C_2H_3O . HO + C_2Gl_2O_2 = C_2H_3O . C_2GlO_3 + HCl$). Am einfachsten lässt sich diese Verbindung wohl als chlorameisensaures Methyloxyd betrachten. Es ist farblos, sehr leicht flüssig, hat einen durchdringenden Geruch, siedet bei niederer Temperatur und brennt mit grüner Flamme. Uebergiefst man es mit Ammoniak, so bildet sich Salmiak und carbaminsaures Methyloxyd (Urethylan, Dum.) $= C_2H_3O . CO_2 + NH_2CO$, welches in sehr leicht zerfliefslichen Nadeln krystallisirt.

5. Durch Chlorkalk. Bei der Destillation von Chlorkalk mit Holzgeist entsteht Chloroform.

6. Durch Fluorbor und Fluorsilicium. Das erstere verwandelt, nach Kuhlmann[5]), den Holzgeist bei 150⁰ in Methyloxyd;

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 208. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXIX, p. 170. Berzelius' Jahresber. 1840, S. 199. — [3]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XV, S. 39 u. 47. — [4]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIII, S. 213.

das letztere wird nur in geringer Menge absorbirt und veranlasst bei 100° die Bildung eines ölartigen Kohlenwasserstoffs.

7. Durch Erhitzen mit Kali. Wird reiner Holzgeist in einer Retorte mit einem Gemenge von Kalk- und Kalihydrat gelinde erhitzt, so entwickelt sich, nach Dumas und Stass[1]), viel Wasserstoff, dem eine geringe Menge Kohlenwasserstoff beigemengt ist, und im Rückstande findet man Ameisensäure ($C_2H_3O . HO + HO = C_2HO_3 + 4H$). Wendet man statt des obigen Gemenges reines Kalihydrat an, so besteht das entweichende Gas fast nur aus Wasserstoff, und statt der Ameisensäure findet man Oxalsäure mit dem Kali verbunden: ($C_2HO_3 + KO = KO . C_2O_3 + H$). *Str.*

Methyloxyd-Kali s. Methyloxydhydrat, S. 263.

Methyloxydkohlensäure, Methylkohlensäure, ist im basenfreien Zustande nicht bekannt. Leitet man in eine Auflösung von kaustischem Baryt in wasserfreiem Holzgeist einen Strom von trockener Kohlensäure, so fällt das Barytsalz dieser Säure als weifses perlmutterglänzendes Pulver nieder, dessen Zusammensetzung Dumas und Peligot[2]) der Formel $BaO . CO_2 + C_2H_3O . CO_2$ entsprechend fanden.

Der methyloxydkohlensaure Baryt kann mit Holzgeist oder Alkohol, ohne Zersetzung zu erleiden, gewaschen werden; in Wasser löst er sich mit Leichtigkeit, doch ist diese Lösung wenig beständig, indem schon in der Kälte sehr bald Kohlensäure zu entweichen anfängt und kohlensaurer Baryt niederfällt. Bei Siedhitze geht diese Zersetzung augenblicklich vor sich. Wird der methyloxydkohlensaure Baryt erhitzt, so entweichen brennbare Gase, Kohlensäure, eine geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit und als Rückstand erhält man kohlensauren Baryt. *Str.*

Methyloxydphosphorsäure soll, nach Dumas, entstehen, wenn man zur Darstellung von Methylbromür oder Methyljodür, Jod oder Brom mit Holzgeist und Phosphor in Berührung bringt. Sie wurde nicht näher untersucht. *Str.*

Methyloxydschwefelsäure — Schwefelmethylsäure, Schwefelmethylensäure, saures schwefelsaures Methylen, zweifach schwefelsaures Methyloxyd, *Bisulfate de méthylène*, *Acide sulfométhylique*, — von Dumas und Peligot[3]) entdeckt.

Formel: $HO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$.

Sie bildet sich beim Vermischen von Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure, und schiefst beim freiwilligen Verdunsten der Mischung bisweilen in Krystallen an. Am leichtesten wird sie rein erhalten, wenn man die Lösung des Barytsalzes genau mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIII, p. 113. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 137. — [2]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXV, S. 283. — [3]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 54. Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 40.

ausfällt, und die filtrirte Lösung im luftleeren Raume verdunsten lässt; sie schiefst dann aus dem syrupartigen Rückstand in weifsen nadelförmigen Krystallen an.

Die krystallisirte Säure ist so leicht veränderlich, dass ihre Zersetzung schon im luftleeren Raume unter Entwickelung von schwefliger Säure beginnt. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol, und die Lösungen reagiren stark sauer. *Str.*

Methyloxydschwefelsaure Salze. Die Methyloxydschwefelsäure bildet mit allen mineralischen Basen auflösliche Salze. Die Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd lassen sich leicht durch Sättigen eines Gemisches von Holzgeist und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen der Lösung darstellen; die übrigen Salze erhält man am besten durch Zersetzung der Barytverbindung mit den schwefelsauren Salzen der entsprechenden Basen.

Die Salze der Methyloxydschwefelsäure kann man als Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit neutralem schwefelsaurem Methyloxyd betrachten, und es geht eine Spaltung in dieser Weise vor sich, wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden. Einige ihrer Salze entwickeln hierbei gleichzeitig brennbare Gase und schweflige Säure, dagegen geben die methyloxydschwefelsauren Alkalien fast ganz reines schwefelsaures Methyloxyd (s. schwefelsaure Salze).

Methyloxydschwefelsaure Baryterde: $BaO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3 + 2 aq.$, wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Holzgeist und concentrirte Schwefelsäure vermischt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt. Das Filtrat wird zuerst im Wasserbade abgedampft und dann über Schwefelsäure oder Aetzkalk einer freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das Salz in farblosen vierseitigen Tafeln anschiefst. Im luftleeren Raume verliert es 2 At. = 9,9 Proc. Wasser.

Als Dumas[1]) wasserfreie Schwefelsäure mit Holzgeist zusammenbrachte, und die entstandene Säure auf die angegebene Weise mit Baryt verband, erhielt er ein Salz in langen abgestumpften, rhomboidalen? Prismen, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen im luftleeren Raume nicht von der des gewöhnlichen Salzes verschieden war. Wegen der abweichenden Form nennt Dumas diese Verbindung isomerischen methylenschwefelsauren Baryt (isomethionsaurer Baryt, Berzelius). Die verschiedene Form der Salze scheint jedoch nicht von einer Verschiedenheit der darin enthaltenen Säure herzurühren, wenigstens beobachtete Kane, dass auch das Bleisalz unter den gewöhnlichen Umständen in zweierlei Formen anschiefsen kann, die, wie es scheint, nur von einem verschiedenen Wassergehalt herrühren.

Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3$, wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz und schiefst entweder in vierseitigen Tafeln oder in langen rechtwinkligen, leichtzerfliefslichen Prismen an. Das prismatische Salz enthält 1 At. Wasser, das in Tafeln krystallisirende scheint, gleich wie das Barytsalz, 2 At. Wasser zu enthalten.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. LXI, p. 195. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 61.

Methyloxydschwefelsaures Kali: $KO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + aq.$, erhält man, nach Kane, durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Kali und methyloxydschwefelsaurem Baryt, und Concentriren der filtrirten Lösung. Es schiefst in rhomboëdrischen, leicht zerfliefslichen Tafeln an und verliert sein Krystallwasser schon beim Trocknen über Schwefelsäure. Nach Frankland und Kolbe erhält man dieses Salz, wenn man 1 Aeq. Holzgeist mit 2 Aeq. Schwefelsäure vermischt, die saure verdünnte Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und aus der Lösung die Kalkerde mit kohlensaurem Kali abscheidet. Enthält die Lösung einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali, so kann sie bei einer der Siedhitze nahen Temperatur zur Krystallisation abgedampft werden.

Methyloxydschwefelsaure Kalkerde: $CaO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$, bildet eine, in Octaëdern krystallisirende, leicht zerfliefsliche Verbindung. *Str.*

Methyloxydsulfokohlensäure — Methylschwefelkohlensäure, Methylxanthonsäure, Holzxanthonsäure, Holzxanthogensäure, *Acide sulfocarbo-methylique* — ist bis jetzt nur in Verbindung mit Basen bekannt; es unterliegt aber keinem Zweifel, dass sie auf dieselbe Weise wie die Aethersulfokohlensäure aus dem Kalisalz abgeschieden werden kann.

Ihre Formel würde sein: $C_2H_3O . CS_2 + HO . CS_2$.

Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Säure sind die Ansichten der Chemiker auf gleiche Weise getheilt, wie über die Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure, und es kann deshalb auf das, was über die letztere (Suppl. S. 56) gesagt worden ist, hier verwiesen werden.

Eine Stütze erhält die aufgestellte Formel aber noch dadurch, dass es Wöhler gelungen ist, Verbindungen von einem organischen Oxyd mit Schwefelwasserstoff, die Hydrochinonsulfhydrate, hervorzubringen (vergl. Bd. III, S. 949), deren Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Bleisalz nicht wohl eine andere Interpretation zulässt, als dass in denselben der ganze Schwefel als Schwefelwasserstoff enthalten ist. — Es kann demnach nicht auffallen, dass der Schwefelkohlenstoff ebenfalls mit organischen Oxyden Verbindungen eingeht, und somit wäre der Haupteinwand, welchen Berzelius gegen die obige Formel erhoben hat, beseitigt.

Von den Salzen der Methyloxydsulfokohlensäure sind nur zwei, das Bleisalz und das Kalisalz, untersucht worden, aber nur von dem letzteren wurden die Darstellung und die Eigenschaften angegeben. Die Zusammensetzung des Bleisalzes wird, nach Dumas, durch die Formel: $C_2H_3O . CS_2 + PbO . CS_2$ ausgedrückt.

Methyloxydsulfokohlensaures Kali: $C_2H_3O . CS_2 + KO . CS_2$, erhielten Dumas und Peligot[1]), indem sie eine Auflösung von Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff vermischten. Die Verbindung bildet ein in seideartigen Fasern krystallisirendes Salz.

Das methyloxydsulfokohlensaure Kali wird durch Jod unter Bildung von Jodkalium leicht zersetzt; aber die Producte sind verschieden, je

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXXIV, p. 4. Annal. der Pharm. Bd. XXXV, S. 288.

nachdem man das Jod mit einer Auflösung jenes Salzes in Wasser oder in Holzgeist zusammenbringt. Im ersteren Falle bildet sich, nach Désains, die Verbindung $C_2H_3O . C_2S_4O$, im zweiten Falle unter gleichzeitigem Freiwerden von Kohlenoxyd und Schwefel Kohlensulfid-Methyloxyd (s. d. Bd. IV, S. 537). *Str.*

Methyloxydtraubensäure — Methylentraubensäure, zweifach traubensaures Methyloxyd. — Von Guérin-Varry [1]) dargestellt.

Formel der krystallisirten Säure: $HO . C_4H_2O_5 + C_2H_3O . C_4H_2O_5 + aq.$

Sie wird auf gleiche Weise wie die Methyloxydweinsäure aus Traubensäure und Holzgeist erhalten, und krystallisirt in geraden rechtwinkligen Prismen, die auf den Längskanten abgestumpft sind und in Rhomboidal-Prismen übergehen. Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Wasser mehr als die Methyloxydweinsäure. Gegen Lösungsmittel, gegen Zink und Eisen, und beim Erhitzen verhalten sich beide Säuren ganz ähnlich; die wässerige Lösung der Methyloxydtraubensäure wird aber weniger leicht beim Kochen zersetzt, als die Methyloxydweinsäure, und ebenfalls zeigen sich Verschiedenheiten im Verhalten gegen Strontian- und Kalkwasser, so wie gegen Natron und essigsaures Bleioxyd. *Str.*

Methyloxydtraubensaure Salze. Nur das Baryt- und Kalksalz ist untersucht worden. Mit Strontian- und Kalkwasser giebt die Methyloxydtraubensäure Niederschläge, die sich in einem Ueberschuss der Säure nicht auflösen. Der letztere Niederschlag besteht aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Prismen. Kaustisches und kohlensaures Natron lassen sich mit der Säure in jedem Verhältniss ohne Trübung vermischen. Gegen Kali und ebenfalls gegen Barytwasser und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich ganz so wie die Methyloxydweinsäure. Der mit neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd entstehende Niederschlag ist amorph.

Methyloxydtraubensaure Baryterde: $BaO . C_4H_2O_5 + C_2H_3O . C_4H_2O_5 + 4 aq.$, wird erhalten wie das methyloxydweinsaure Salz. Sie krystallisirt in Prismen, deren einer Seitenwinkel 119° beträgt, und deren Längsflächen gegen die Basis mit Winkeln von 87° und 113° geneigt sind. An der Luft verliert die Verbindung 3 At. Krystallwasser, während das vierte Atom erst im trockenen luftleeren Raume entweicht. Das Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Holzgeist und beim Erhitzen ist nicht verschieden von dem des methyloxydweinsauren Baryts.

Methyloxydtraubensaures Kali: $KO . C_4H_2O_5 + C_2H_3O . C_4H_2O_5 + aq.$, wird dargestellt wie das methyloxydweinsaure Salz und verhält sich gegen Wasser, Holzgeist und Alkohol diesem ganz ähnlich. Es krystallisirt in geraden, gut ausgebildeten Prismen, welche ihr Krystallwasser im luftleeren Raume verlieren. *Str.*

Methyloxydweinsäure — Methylenweinsäure, Weinmethylensäure, zweifach weinsaures oder zweifach

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 381.

tartrylsaures Methyloxyd. — In Verbindung mit Baryt wurde sie zuerst von Dumas und Peligot[1]) erhalten; Guérin Varry[2]) stellte sie im basenfreien Zustande dar.

Formel der krystallisirten Säure: $HO . C_4 H_2 O_5 + C_2 H_3 O . C_4 H_2 O_5$.

Man erhält sie am besten, indem man Weinsäure in einem gleichen Gewicht siedendem Holzgeist auflöst, und die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft. Sollte der Rückstand noch freie Weinsäure enthalten, was leicht durch sein Verhalten gegen Kali erkannt wird, so wird der übergegangene Holzgeist in die Retorte zurückgeschüttet und die Erhitzung im Wasserbade fortgesetzt. Um überschüssigen Holzgeist vollständig zu entfernen, löst man den Rückstand noch einmal in seinem halben Gewicht Wasser, und überlässt die zur Syrupsdicke abgedampfte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei die Methyloxydweinsäure in farblosen Prismen mit geraden Endflächen anschiefst.

Im krystallisirten Zustande zieht sie kaum Feuchtigkeit aus der Luft an, in kaltem Wasser ist sie sehr leicht löslich, und in jedem Verhältniss in siedendem. Ebenfalls wird sie von Holzgeist und Weingeist, aber wenig von Aether gelöst. Zink und Eisen löst sie unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Wird die wässerige Lösung der reinen Säure gekocht, so zerfällt sie in Holzgeist und Weinsäure. In höherer Temperatur schmilzt sie, und giebt dann Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd und eine sehr schwere, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

Str.

Methyloxydweinsaure Salze sind noch wenig untersucht worden. Mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser giebt die Methyloxydweinsäure Niederschläge, die sich in einem geringen Ueberschuss der Säure auflösen. In den schwefelsauren Salzen der Alkalien erzeugt sie keine Fällung; wird aber eine Kalilösung mit etwas überschüssiger Säure versetzt, so entsteht ein weifser milchiger (nicht körnig-krystallinischer) Niederschlag. Aetznatron giebt unter denselben Umständen einen körnigen, in vielem Wasser löslichen Niederschlag. Beim Vermischen von essigsaurem Bleioxyd mit Methyloxydweinsäure scheidet sich eine flockige Verbindung ab, die durch einem Ueberschuss der Säure krystallinisch wird. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich nicht in überschüssiger Säure, aber etwas in Wasser auflöst.

Methyloxydweinsaure Baryterde: $BaO . C_4 H_2 O_5 + C_2 H_3 O . C_4 H_2 O_5 +$ aq., wurde von Dumas und Peligot als gallertförmiger Niederschlag, der bald zu einem weifsen Pulver zusammensank, erhalten, als sie Lösungen von Baryt und von Weinsäure in Holzgeist mit einander vermischten. Nach Guérin-Varry schiefst diese Verbindung in grofsen glänzenden Prismen an, wenn Barytwasser mit etwas überschüssiger Methyloxydweinsäure vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Wird die Lösung im Wasserbade eingedampft, so erhält man gewöhnlich nur eine syrupförmige Masse. In wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95 Proc. ist der methyloxyd-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXI, p. 198. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII, S. 62. — [2]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LXII, p. 55. Journ. f. prakt. Chemie, Bd. IX, S. 376.

weinsaure Baryt unlöslich, in Wasser löst er sich dagegen leicht auf, und die Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung von Holzgeist. Wird das krystallisirte Salz auf etwa 150—160° erhitzt, so geht eine syrupartige Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch über, die aus Wasser, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd und einer krystallisirbaren Substanz besteht, die beim Verdunsten daraus anschiefst.

Methyloxydweinsaures Kali: $KO . C_4H_2O_5 + C_2H_3O . C_4H_2O_5 + aq.$, entsteht durch Neutralisation von Methyloxydweinsäure mit Kali; in fester Form erhält man es aber, nach Guérin-Varry, am sichersten durch doppelte Zersetzung von methyloxydweinsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali, wobei ein geringer Ueberschuss des letzteren Salzes zweckmäfsig ist. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit schwachem Alkohol ausgezogen, der das Salz beim freiwilligen Verdunsten in weifsen rechteckigen Prismen absetzt. Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und Alkohol von 95°. Beim Sieden der wässerigen Lösung bildet sich zweifach weinsaures Kali und Holzgeist. *Str.*

Methyloysulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyloxyd. s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylphosphor s. Methyl.

Methylrhodanür s. Methylsulfocyanür.

Methylschwefelwasserstoffsäure. s. Methylsulfhydrat.

Methylsulfhydrat — Methylmercaptan, Methylen-Mercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylschwefelwasserstoffsäure. — Von Dumas und Peligot[1]) entdeckt, von Gregory[2]) näher beschrieben.

Formel: $C_2H_3S . HS$.

Dumas und Peligot erhielten diese Verbindung durch Zusammenbringen von Kaliumsulfhydrat mit neutralem schwefelsauren Methyloxyd ($KS . HS + C_2H_3O . SO_3 = KO . SO_3 + C_2H_3S . HS$). Nach Gregory destillirt man gleiche Theile einer concentrirten Auflösung von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfhydrat, beide von etwa 1,25 specif. Gew., im Wasserbade, schüttelt das übergehende Methylsulfhydrat zur Entfernung des anhängenden Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Kalilauge, und entwässert die abgehobene Verbindung durch Rectification über Chlorcalcium.

Es ist leichter als Wasser, siedet bei 20°, erzeugt wie das Aethylsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag und bildet mit Quecksilberoxyd eine weifse Verbindung, Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber, welche aus der heifs gesättigten weingeistigen Lösung in weifsen glänzenden, bei 100° nicht schmelzbaren Blättern anschiefst. *Str.*

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] T. LVIII, p. 37. Annal. d. Pharm., Bd. XV, S. 26. — [2]) Annal. der Pharm., Bd. XV, S. 239.

Methylsulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyl, s. d. unter Kohlensulfidsalze.

Methylsulfocyanür — Schwefelcyanmethyl, Methylrhodanür. — Von Cahours[1]) entdeckt und analysirt.

Formel: $C_2H_3 . C_2NS_2$.

Es wird erhalten, wenn gleiche Theile Kaliumsulfocyanür und methyloxydschwefelsaures Kali in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt werden. Da das Gemisch, ähnlich wie der Holzgeist, unter heftigem Stofsen siedet, so muss die Destillation in einer hohen Retorte, die mindestens die zehnfache Menge Flüssigkeit fassen kann, vorgenommen werden. Es geht mit den Wasserdämpfen als gelbes schweres ölartiges Liquidum über, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt wird.

Das reine Methylsulfocyanür ist farblos, riecht betäubend lauchähnlich, löst sich wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen 132^0 und 133^0, hat bei + 16^0 1,115 specif. Gew.; die Dampfdichte beträgt nach Versuchen 2,549 — 2,570.

Von Kali wird es in der Kälte kaum angegriffen; mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen in Methylbisulfuret, Ammoniak, kohlensaures Kali und Cyankalium.

Mit Ammoniak verwandelt es sich rasch in einen braunen huminartigen Körper und in eine geringe Menge einer weissen krystallinischen Substanz.

Wird es mit einer Auflösung von Kaliumbisulfuret in Alkohol zusammengebracht, so entsteht Kaliumsulfocyanür und Methylbisulfuret ($C_2H_3 . C_2NS_2 + KS_2 = K . C_2NS_2 + C_2H_3S_2$).

Chlorgas wirkt bei Tageslicht langsam darauf ein, nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Chlorcyan ab.

Salpetersäure von mittlerer Stärke zersetzt das Methylsulfocyan nicht, es löst sich beim Erwärmen darin auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Wird dagegen eine stärkere Salpetersäure angewandt, so entsteht, nach Muspratt[2]), Methyldithionsäure (s. d.).

Str.

Methylsulfurete. Das Methyl bildet mit Schwefel drei Verbindungen, Methylsulfuret, Methylbisulfuret und Methyltrisulfuret, sämmtlich ölartige Flüssigkeiten, die sich durch einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch auszeichnen. Das

Methylsulfuret (Methylsulfür, Schwefelmethyl), wurde zuerst von Regnault[3]) dargestellt. Formel: C_2H_3S.

Es wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von einfach Schwefelkalium in Holzgeist Methylchlorür bis zur Sättigung einleitet, dann die Retorte, unter fortwährendem Zuleiten des Gases, gelinde erwärmt, und die Vorlage mit Eis oder Schnee abkühlt. Das Destillat ist eine Auflösung von Methylsulfuret in Holzgeist, aus welcher es durch Zu-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 261. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 95. — [2]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXV, S. 251. — [3]) Annal. de Chim. et de Phys., T. LXXI, p. 353. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXXIV, S. 26 u. 36.

satz von Wasser abgeschieden wird. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird es rein erhalten.

Es bildet eine farblose, sehr bewegliche, äufserst unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. bei + 21° C.; es siedet bei 41° und das specif. Gew. des Gases beträgt nach Versuchen 2,115.

Das Methylsulfuret kann sich mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelkohlenstoff vereinigen; es entstehen dadurch das Methylsulfhydrat ($C_2H_3S . HS$) und das Methylsulfcarbonat ($C_2H_3S . CS_2$), zu deren Bildung es jedoch nöthig zu seyn scheint, dass die Bestandtheile im Entstehungsmoment mit einander in Berührung kommen.

Leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas in gut abgekühltes Methylsulfuret, so bildet sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäfses eine gelbe ölartige Flüssigkeit, die immer mehr zunimmt, bis endlich das farblose Methylsulfuret gänzlich verschwunden ist. In dieser Verbindung scheint 1 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt zu seyn; sie ist wenig stabil und kann nicht ohne Veränderung destillirt werden. Chlorgas wirkt im zerstreuten Licht noch lebhaft darauf ein, und es entsteht ein intermediäres, nicht näher untersuchtes Product, welches durch weitere Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht in die Verbindung C_2Gl_3S, (*Sulfure de methyle perchloruré*), übergeführt wird. Dieser ölartige Körper ist unverändert destillirbar, hat aber einen so unerträglich stinkenden Geruch, dass Regnault sich nicht zu einer genaueren Untersuchung entschliefsen konnte.

Methylbisulfuret (zweifach Schwefelmethyl) wurde von Cahours[1]) entdeckt. Formel: $C_2H_3S_2$.

Man erhält es durch Destillation der vermischten concentrirten Lösungen von zweifach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk. Das ölartige Destillat wird von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, und für sich destillirt, wobei nur der Theil aufgefangen wird, welcher zwischen 116°—118° übergeht.

Es bildet ein klares, farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum von unerträglichem Lauchgeruch, siedet zwischen 116°—118°, hat 1,046 specif. Gew. bei + 18°; das specif. Gew. des Gases beträgt 3,287. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure. Starke Kalilauge wirkt nicht zersetzend darauf ein, auch von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert aufgenommen, erleidet aber beim Erwärmen eine Zersetzung.

Durch Einwirkung von Chlor bildet sich zuerst eine ambrafarbene Masse, die in rhombischen, stark glänzenden Tafeln krystallisirt erhalten werden kann; durch mehr Chlor werden diese Krystalle zersetzt, es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die später rubinroth wird, und als Endproduct erhält man Chlorschwefel (SGl) und gechlortes Methylsulfuret (C_2Gl_3S). Brom veranlasst eine ganz ähnliche Zersetzung.

Stark verdünnte Salpetersäure greift das Methylbisulfuret nicht merk-

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [3] T. XVIII, p. 257. Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 92.

lich an; wird eine Säure von mittlerer Stärke angewandt, so entsteht aufser Schwefelsäure Methyldithionsäure (Muspratt[1]).

Methyltrisulfuret (dreifach Schwefelmethyl) ist ebenfalls von Cahours[2]) dargestellt worden. Formel: $C_2H_3S_3$.

Es wird erhalten, wenn man concentrirte Auflösungen von fünffach Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kalk der Destillation unterwirft. Dabei geht zuerst Methylbisulfuret über, später, wenn der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist, erscheint das Methyltrisulfuret als schweres, etwas gelblich gefärbtes Oel, welches sich in seinen Eigenschaften wenig vom Methylbisulfuret unterscheidet. *Str.*

Methylunterschwefelsäure s. Methyldithionsäure.

Methylwasserstoff s. Grubengas.

Methylzink s. Methyl.

Metoenanthol s. Oenanthol.

Metoleinsäure s. Hydroleinsäure und Olein.

Metoluidin s. Toluidin.

Miargyrit (von μεῖον, weniger, und ἄργυρος, Silber, weil dieses Mineral weniger Silber enthält als das ihm in chemischer Beziehung verwandte Rothgültigerz), auch hemiprismatische Rubinblende genannt. G. Rose fand dies auf der Grube Neue Hoffnung Gottes zu Bräunsdorf bei Freiberg vorkommende Mineral zusammengesetzt aus 21,95 Schwefel, 39,14 Antimon, 36,40 Silber, 1,06 Kupfer, 0,62 Eisen (99,17), woraus er die einfache Formel $AgS . SbS_3$ abgeleitet hat, welche 21,35 Schwefel, 42,79 Antimon und 35,86 Silber erfordert. Krystallform monoklinoëdrisch. Metall- bis demantglänzend; eisenschwarz bis licht stahlgrau; von dunkel kirschrothem Strich. Specif. Gew. = 5,2—5,4. Verhält sich gegen Säuren wie Rothgültigerz. *Th. S.*

Michaelit s. Opal.

Middletonit s. Harze, fossile. Bd. III, S. 827.

Mikrokosmisches Salz, *Sal microcosmicum*, *Sal nativum urinae*, *Sal fusibile urinae*, Phosphorsalz, phosphorsaures Natronammoniak.

Formel: $(NaO, NH_4O, HO) PO_5 + 8 aq$.

Dieses Salz kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Entweder: man theilt eine beliebige Menge rohe Phosphorsäure, aus Knochen dargestellt, in zwei gleiche Theile und neutralisirt den einen mit kohlensaurem Natron, den andern mit kohlensaurem Ammoniak oder

[1]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXV, S. 261 und Bd. LXXVI, S. 289. — [2]) Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 94.

Aetzammoniak und lässt die zusammengegossenen Flüssigkeiten krystallisiren. Oder: man schmilzt 6 Thle. krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Thln. Wasser, löst 1 Thl. Salmiak darin auf und lässt die warm durchgeseihte Flüssigkeit krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt hierbei Chlornatrium; das Salz wird daher nach dieser Methode leicht etwas chlorhaltig.

Aus dem Urin erhält man es direct, wenn derselbe durch Stehen ammoniakalisch geworden ist und dann abgedampft wird. Es muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das mikrokosmische Salz krystallisirt in schönen, wasserhellen, schief rhombischen Tafeln, welche in 6 Thln. kaltem und im gleichen Theile kochendem Wasser löslich sind. Es schmeckt stechend kühlend salzig, etwas ammoniakalisch. An der Luft verwittert es ein wenig und verliert zugleich etwas Ammoniak. In der Hitze schmilzt es, stöfst Ammoniak aus und hinterlässt endlich eine Glasperle von zweifach phosphorsaurem Natron, die nach dem Erkalten noch klar bleibt. Hierauf beruht seine Anwendung zu Löthrohrproben. *Wp.*

Mikrolith nannte Shepard ein im Albit-Granit von Chesterfield (Massachusets) mit grünem und rothem Turmalin vorkommendes Mineral, welches, nach ihm, besteht aus: 75,70 Tantalsäure, 14,84 Kalkerde, 7,42 Wolframsäure, Yttererde und Uranoxydul, und 2,04 Wasser (100,00). Auch Hayes zerlegte es und fand: 79,60 Tantalsäure, 10,87 Kalkerde, 0,99 Eisenoxyd, 2,21 Uranoxyd und Manganoxyd, 1,60 Blei und 0,70 Zinn (95,97). Teschemacher[1]) hat zu zeigen gesucht, dass der Mikrolith identisch mit Pyrochlor sey, dessen Krystallform er besitzt. *Th. S.*

Milch. Man bezeichnet mit diesem Worte das Secret der Brustdrüsen weiblicher Säugethiere, eine Flüssigkeit von weifser oder gelblicher, häufig auch bläulicher Farbe und von süfslichem Geschmack. Das specifische Gewicht derselben schwankt, nach Scherer, zwischen 1,018 und 1,045; auf Pflanzenfarben reagirt sie alkalisch.

Die Milch lässt bei mikroskopischer Untersuchung zahlreiche runde Kügelchen erkennen, welche in einer klaren Flüssigkeit suspendirt sind und die Ursache der Undurchsichtigkeit sowie der weifsen Farbe derselben ausmachen. Der Durchmesser dieser Milchkügelchen misst $^1/_{1000}$ bis $^1/_{500}$''', selten findet man gröfsere von $^1/_{200}$ — $^1/_{150}$'''. Nach aufsen sind die Milchkügelchen durch eine Hüllenmembran begränzt, welche den aus Butterfett bestehenden Inhalt einschliefst. Die Gegenwart einer solchen Hülle kann man dadurch nachweisen, dass man die Milch unter dem Mikroskop mit verdünnter Essigsäure versetzt; die Kügelchen bekommen alsdann Ausbuchtungen, es treten kleine Fetttröpfchen aus, welche nun, ihrer Hülle beraubt, mit anderen zu grösseren Tropfen zusammenfliefsen. Auch in der eingetrockneten Milch kann man, wenn man durch Aether das Fett extrahirt hat, unter dem Mikroskope die Bruchstücke der den Milchkügelchen zukommenden Hüllen erkennen (Mitscherlich). Aufser den eben erwähnten Gebilden enthält die normale Milch keine Formbestandtheile, nur diejenige Milch, welche gleich nach der Geburt abgesondert wird, das

[1]) Berz. Jahresb. Bd. XXV, S. 376.

sog. Colostrum, enthält aufserdem noch gröfsere unregelmäfsige Conglomerate von Fetttröpfchen, welche man die Colostrumkörperchen, *Corps granuleux*, genannt hat. Sie messen $\frac{1}{150}$ bis $\frac{1}{50}$ ja $\frac{1}{40}$'''. Meistens verschwinden diese Gebilde gegen den vierten Tag nach der Geburt, kehren jedoch wieder, wenn das Individuum von einer acuten Krankheit befallen wird.

Unter pathologischen Verhältnissen werden hie und da Gebilde in der Milch beobachtet, welche dieser Flüssigkeit sonst fremd sind, wie Blutkörperchen, Eiterkörperchen, Faserstoffgerinnsel etc. Die Veranlassung dazu giebt in der Regel eine Krankheit, Verletzung oder Entzündung der Brustdrüse.

In der Milch der Kühe hat man ausnahmsweise auch Infusorien und andere Pflanzenformen gesehen. J. Fuchs fand in der Milch, welche beim Stehen eine blaue Farbe annahm, ein Infusorium, *Vibrio cyanogenus*, Bailleul dagegen eine Byssusart.

Lässt man frisch gelassene Milch einige Zeit ruhig stehen, so bedeckt sich die Oberfläche mit einer dicklichen, gelben, fettreichen Schicht, dem Rahm, während die unteren Partieen eine bläuliche durchscheinende Farbe annehmen und fettarm werden. Beim längeren Stehen wird die alkalische Reaction allmälig neutral und endlich sauer, beim Aufkochen gerinnt sie nun und scheidet eine leicht getrübte opalisirende Flüssigkeit, das Milchserum oder die Molken aus. Das Sauerwerden der Milch beruht auf Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure unter dem Einfluss der sich umsetzenden stickstoffhaltigen Bestandtheile dieser Flüssigkeit. Bei warmer Lufttemperatur und grofser elektrischer Spannung der Atmosphäre tritt diese Umwandlung frühzeitig ein, kühle Temperatur und wiederholtes Aufkochen verzögert dieselbe.

Die Milch kann in sehr kurzer Frist zur Gerinnung gebracht werden durch Zusatz von Kälberlab. Auf welche Weise das letztere wirkt, ist unbekannt. Die Annahme, dass die Labsubstanz die Metamorphose des Milchzuckers in Milchsäure durch Fermentwirkung beschleunige, ist unhaltbar geworden, seit Selmi[1]) nachwiefs, dass auch alkalisch reagirende Milch unter dem Einfluss des Labs bei einer Temperatur von 50 bis 60° coagulire. Die Ursache dieser Gerinnung ist noch unbekannt.

Die näheren Bestandtheile der Milch sind theils organischer, theils dagegen anorganischer Art. Zu den ersteren gehören der Käsestoff, das Casein und die extractiven Materien, sodann ternäre Verbindungen, Milchzucker und Butter. Milchsäure, welche man als normalen Bestandtheil der Milch aufgeführt hat, enthält die unveränderte Milch nicht, sie bildet sich nur durch Zersetzung des Milchzuckers (Liebig). Als anorganische Bestandtheile enthält die Milch phosphorsaure Kalk- und Talkerde, phosphorsaures Eisenoxyd, Chlorkalium, Chlornatrium und Natron.

1) Der Käsestoff, das Casein (vergl. Blutbilder, Supp.) findet sich in der Milch gröfserentheils aufgelöst, ein anderer nicht unbedeutender Theil ist darin ungelöst enthalten, indem er die Hülle der Milchkügelchen ausmacht. Die Quantität des Caseins wechselt in hohem Grade je nach der Thiergattung, welche die Milch lieferte, und

[1]) Journ. de Pharm. T. IX p. 265.

den Nahrungsmitteln, mit welchen das Individuum genährt wurde. Die Frauenmilch enthält nach Simon durchschnittlich 3,5 Proc., Haidlen fand 3,1 und 2,7 Proc., Clemm 3,37 Proc. Casein. In der Kuhmilch fand Playfair durchschnittlich 4,16 Proc., Boussingault 3,0 — 3,4 Proc; in der Hundemilch Simon 14,6 Proc.; Dumas 9,73 bis 13,6 Proc.; in der Eselsmilch Peligot 1,95 Proc.; Stiptr. Luiscius und Bondt 2,3 Proc.; in der Stutenmilch 16,2 Proc., in der Ziegenmilch Payen 4,52 Proc., Clemm 6,03; in der Schafmilch 15,3; Schlossberger endlich gewann aus der Milch eines Ziegenbocks 9,66 Proc.

Stickstoffreiche Nutrimente vermehren nach der Erfahrung von Dumas und Bensch die Quantität des Caseins in der Milch.

2) Der Milchzucker macht einen constanten Bestandtheil der Milch aller Säugethiere aus, auch derer, welche von rein animalischer Kost leben. Bensch[1]) wiefs dies, den Angaben von Dumas entgegen, durch Versuche mit Hündinnen, welche nur Fleischkost erhielten, auf das Bestimmteste nach. Durch vegetabilische Nahrung wird indess der Milchzuckergehalt in der Carnivorenmilch erheblich vermehrt.

Die Frauenmilch enthält nach Simon 3,2 bis 6,24 Proc. Milchzucker, die Kuhmilch nach Haidlen und Clemm 3,4 bis 4,3 Proc.; die Eselsmilch 4,5 Proc., die der Stuten 8,7 Proc., der Ziegen 4,4 Proc. der Schafe 4,2 Proc. Auch in der Milch eines Bocks wurde von Schlossberger Milchzucker aufgefunden.

Das Colostrum ist, nach Simon's Erfahrungen, reich an Zucker, die Menge desselben soll um so kleiner werden, je später nach der Geburt die Milch abgesondert wird.

3) Die Butter der Milch besteht aus mehreren Fettarten, welche in der Frauenmilch noch nicht genauer analysirt wurden, in der Kuhmilch dagegen von Chevreul[2]), Bromeis und Lerch[3]) sorgfältig untersucht sind. (Vergl. Art. Butter, Bd. I.).

Der Buttergehalt der Milch ist in hohem Grade schwankend. Die Frauenmilch enthält nach Simon 2,53 bis 3,88 Proc., nach Haidlen 3,4 bis 1,3 Proc.. Clemm fand am vierten Tage nach der Geburt 4,297 Proc., am neunten Tage 3,532 Proc., am zwölften Tage 3,345 Proc.

Die Kuhmilch ergab als Durchschnittszahl von 9 Analysen 4,90 Proc. (Playfair), Poggiale erhielt als Mittel von 10 Analysen 4,38 Proc., Simon fand 3,80 bis 5,10 Proc.; die Stutenmilch enthält nach Clemm 6,952 Proc. die Eselsmilch nach Simon 1,21 Proc., nach Peligot 1,29 Proc., die Schafmilch nach Chevallier und Henry 4,20 Proc.; die Ziegenmilch nach Payen 4,08, nach Clemm 4,251; die Hundemilch nach Simon anfangs 16,2, später 13,3 Proc, nach Dumas 7,32 bis 12,40 Proc. nach Bensch 10,75 und 10,95 Proc. L'Heritier fand bei vergleichender Untersuchung der Milch zweier, unter gleichen Verhältnissen lebenden Frauen die Milch der brünetten reicher an Butter (6,48 und 5,63 Proc.), als die der blonden (3,55 und 4,05 Proc.). Auch an Casein und Milchzucker war die Milch der Brünette reicher.

Im Colostrum der Frauen fand Simon den Fettgehalt vermehrt:

[1]) Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 61 S. 221. — [2]) Recherch. sur les corps gras, Paris 1822. — [3]) Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 42 S. 46 u. Bd. 49 S. 212.

5,00 Proc., ebenso in dem der Eselin: 5,0 und der Ziege 5,2 Proc., in dem der Kuh dagegen war er vermindert: 2,6 Proc. (Simon und Boussingault).

Peligot und Reiset[1]) machten die Erfahrung, dass die zuletzt aus den Milchdrüsen beim Melken oder Saugen gewonnene Milch reicher an Butter sey, als die zuerst ausfliefsende. Aus dem Aufsteigen des Fetts in die höheren Theile der Milchgänge, wie bei der Rahmbildung, lässt sich diese Erscheinung nicht erklären, weil sie bei Frauen in derselben Weise beobachtet wird, wie bei Kühen.

Der Fettgehalt der Milch ist wenigstens zum Theil abhängig von der Beschaffenheit der Nahrung. Boussingault[2]) stellte Versuche mit zwei Kühen an, welche folgende Resultate lieferten: nach Fütterung mit Runkelrüben enthielt die Milch der einen Kuh 4,56 Proc., die der anderen 3,42 Proc. Fett; nach der Fütterung mit Grummet 3,92 und 4,39 Proc., nach der mit Kartoffeln 3,97 und 4,63 Proc. Payen und Gasparin fanden in der Kuhmilch bei gewöhnlicher Fütterung 3,53 Proc., bei der mit Sesamklee 4,87 Proc. Butter.

4) Extractivstoffe. Sie sind ihrer Natur nach ungenügend gekannt; über die Mengenverhältnisse, in welcher sie in der Milch vorkommen, besitzen wir keine genauere Angabe.

5) Die anorganischen Bestandtheile der Milch sind theils in Wasser löslich, theils dagegen nicht. Nach Haidlen enthalten 100 Theile Kuhmilch:

in Wasser lösliche Salze	0,210
» » unlösliche	0,280
im Ganzen	0,490

Dieselben bestanden bei zwei verschiedenen Kühen aus:

	I.	II.
Natron	0,042	0,045
Chlorkalium	0,144	0,183
Chlornatrium	0,024	0,034
Phosphors. Kalk	0,231	0,344
» Magnesia . .	0,042	0,064
» Eisenoxyd . .	0,007	0,097

Die unlöslichen Salze gehören gröfstentheils dem Casein an; schwefelsaure Verbindungen enthält die Milch nicht; in der Asche findet man sie, indem sie bei der Verbrennung aus dem Schwefel des Käsestoffs sich bilden.

Nach einer Analyse von Weber, welche nach Rose's Methode ausgeführt wurde, enthält die Asche der Kuhmilch 14,18 Proc. Chlorkalium, 4,74 Proc. Chlornatrium, 23,46 Proc. Kali und 6,96 Proc. Natron an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden. Die Milch ist also ärmer an Natronverbindungen und Alkalichloriden als das Blut, enthält dagegen weit mehr Kali als dieses; die Milch ist überdies reicher an Phosphorsäure und an Erden.

Die Frauenmilch enthält 0,16 bis 0,25 Proc. Salze, die Hundemilch 1,2 bis 1,5 Proc. Aufser den erwähnten Bestandtheilen lässt sich in der frischen Milch noch freie Kohlensäure nachweisen (Leh-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. 25 p. 82. — [2]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. 12 p. 153.

mann). Unter krankhaften Verhältnissen kommen in der Milch Stoffe vor, welche derselben im Normalzustande fremd sind. Am häufigsten findet man auf diese Weise Eiweifs, das bei Entzündung oder Eiterung der Brustdrüse regelmäfsig sich einzustellen pflegt.

Hämatin und Faserstoff lässt sich bei Blutungen der Brustdrüsen immer nachweisen. Harnstoff fand Rees[1]) in der Milch, welche von einer an Bright'scher Krankheit leidenden Frau secernirt wurde.

Von fremdartigen in das Blut gelangenden Substanzen gehen viele in die Milch über und lassen sich hier nachweisen.

Auf Anwendung von Jodkalium konnten Peligot und Herberger Jodverbindungen in der Milch erkennen. Manche Farb- und Riechstoffe erscheinen, wenn sie eingenommen werden, in der Milch wieder. Opium, Quecksilber und andere Medicamente, von der Mutter genommen, äufsern ihre Wirkung auch auf den Säugling. Stringente chemische Nachweise ihres Ueberganges in die Milch fehlen indess noch und bilden ein interessantes Object weiterer Forschung.

Wir stellen schliefslich die Eigenschaften der verschiedenen Milcharten in kurzer Uebersicht zusammen.

Die Frauenmilch ist von bläulich weifser Farbe, stark alkalischer Reaction und von süfserem Geschmack als die Kuhmilch. Sie wird weniger leicht sauer als diese. Ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 1030 und 1034. Sie enthält 11 bis 13 Proc. fester Bestandtheile mit durchschnittlich 3,5 Proc. Casein und 4 bis 6 Proc. Milchzucker. Der Käsestoff derselben wird weniger leicht durch Lab gefällt und gerinnt weniger fest als der der Kuhmilch, scheint daher leichter verdaulich zu seyn als dieser.

Die Kuhmilch hat eine rein weifse oder gelblich weifse Farbe; ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 1026 und 1035; sie enthält im Mittel 14 Proc. fester Bestandtheile und ist reicher an Casein, Butter und Salzen, aber ärmer an Milchzucker als die Frauenmilch.

Die Eselsmilch ist von weifser Farbe und süfser als die Kuhmilch; ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 1023 und 1035. Sie ist viel ärmer an Käsestoff und Butter als Kuhmilch, dagegen weit reicher an Milchzucker; durchschnittlich enthält sie nur 1,7 Proc. Casein.

Die Ziegenmilch zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch und fad süfsen Geschmack aus; ihr specifisches Gewicht liegt nahe bei 1036. Sie ist ärmer an Casein als die Kuhmilch, aber weit reicher an Milchzucker; der Buttergehalt ist nahezu derselbe, meistens um ein Geringes gröfser.

Die Schafmilch ist von angenehmem Geruch und Geschmack; ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 1035 und 1041. Sie enthält weniger Casein und Butter, aber mehr Milchzucker als die Kuhmilch. Sie wurde noch wenig untersucht.

Die Stutenmilch hat ein specifisches Gewicht von 1034 bis 1045; ihr fester Rückstand beträgt gegen 16,2 Proc. Sie ist arm an Casein, dagegen sehr reich an Fett und Milchsäure.

Die Hundemilch ist bei vegetabilischer Nahrung dieser Thiere von neutraler oder schwach alkalischer Reaction, bei animalischer dagegen sauer. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1033 bis 1036. Nach Fleischkost enthält die Hundemilch 22,48 bis 27,46 Proc. feste Bestand-

[1]) Guy's Hosp. reports. 1843.

theile mit 8 bis 11 Proc. Casein und 6,84 bis 10,95 Proc. Butter. Von Milchzucker nur Spuren. Bei vegetabilischer Diät nimmt die Menge der Butter und des Milchzuckers zu. Bensch beobachtete, dass beim Abdampfen sich der Milchzucker in Krümelzucker umwandelte und dass der feste Rückstand viel Sauerstoff aus der Luft anziehe. Die Asche war sehr reich (93 Proc.) an unlöslichen Salzen.

Die Milch, welche in den ersten Tagen nach der Geburt gelassen wird, das Colostrum, ist eine gelbliche Flüssigkeit von schleimiger Consistenz und stark alkalischer Reaction, welche jedoch leicht in die saure übergeht. Sie ist reicher an festen Bestandtheilen, als die gewöhnliche Milch, enthält 2 bis 3mal soviel Salze und bei Frauen, nach Simon, mehr Milchzucker, bei Thieren (Kühen, Eseln, Ziegen) mehr Casein, als die spätere Milch. Der Fettgehalt ist durch die Gegenwart der Colostrumkörperchen gesteigert.

Der Einfluss der Nahrung und des übrigen diätetischen Verhaltens, der Ruhe, Bewegung, etc. auf die Zusammensetzung der Milch ist noch nicht genügend erforscht worden. Die bisherigen Resultate widersprechen sich zum Theil und bedürfen der weitern Constatirung.

Im Allgemeinen macht vegetabilische Nahrung die Milch reicher an Butter und Zucker. Nach Peligot's Erfahrung war die Milch einer Eselin am reichsten an Casein nach der Fütterung mit Runkelrüben, am reichsten an Butter nach der Fütterung mit Hafer und Luzerne.

Nach der Fütterung mit Kartoffeln fand Boussingault die Milch der Kühe reicher en Casein, als bei irgend einem andern Futter. Nach Playfair's Untersuchungen wird während der Nacht und bei Stallfütterung die Milch butterreicher als auf der Weide, wo die Thiere sich bewegen. Reiset's Erfahrungen stimmen hiermit nicht überein.

Bei der Analyse der Milch ist das Verfahren von Haidlen, die Milch mit bestimmten Mengen von schwefelsaurer Kalkerde zu versetzen, von grofsem Vortheil. Das Abdampfen und Eintrocknen gelingt dann vollständiger, der Käsestoff wird in allen Menstruis unlöslich und kann genauer bestimmt werden, als bei irgend einer andern Methode.

F.

Milchglas s. Beinglas u. Glas.

Milchmesser s. Galactometer.

Milchquarz s. Quarz.

Milchsäure [2]) (*acide lactique*). Formel: $HO . C_6H_5O_5$.

Diese höchst wichtige Säure wurde von Scheele in der sauren Milch entdeckt; Braconnot fand sie in der sauren Gerberlohe, und

[2]) Literatur. — Berzelius, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. I, S. 1. Bensch, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 174. Bull, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIX, S. 145. Engelhardt, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXX, S. 241, und Bd. LXV, S. 359 u. 367; Engelhardt u. Maddrell, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIII, S. 83. Fremy u. Boutron-Chalard, Annal. de Chim. et de Phys. [2] T. II, pag. 257. J. Gay-Lussac u. Pelouze, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. VII, S. 40. Lepage, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LII, S. 309. Liebig, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XXIII, S. 113, u. Bd. LXII, S. 326. Pelouze, Journ. de Pharm., T. VII, p. 1. Städeler, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXIX, S. 333. Strecker, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. LXI, S. 216, u. Bd. LXXV, S. 29. Wöhler, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. XLVIII, S. 149.

nannte sie, weil er sie irrthümlich für eine neue Säure hielt, *acide nancéique,* bis Gmelin ihre Identität mit der schon früher bekannten Milchsäure nachwies. Liebig fand sie im Sauerkraut und Fremy und Boutron-Chalard zeigten endlich, dass sie aus allen Zuckerarten, Gummi, Stärkemehl u. s. w. durch einen Gährungsprocess entsteht, wodurch ihr häufig beobachtetes Vorkommen in gegohrenen Säften auf eine gemeinschaftliche Quelle zurückgeführt wurde. Sie bildet sich ferner bei der Fäulniss des Emulsins (Bull), vielleicht auch bei der Fäulniss der Blutbilder. Der saure Magensaft enthält gleichfalls Milchsäure. Die Milchsäure ist indessen kein Bestandtheil der frischen Milch (Haidlen), noch des normalen Harns (Liebig), wie man früher häufig annahm, kommt aber in manchen pathologischen Zuständen im Harn vor (Lehmann). Strecker stellte die Milchsäure künstlich dar, indem er Alanin (s. S. 295) durch salpetrige Säure zersetzte. In der sauren Flüssigkeit, welche man durch Ausziehen der Muskeln mit Wasser erhält, ist eine Säure enthalten, welche Berzelius für Milchsäure hielt und von welcher Liebig zeigte, dass sie in ihrer Zusammensetzung mit der Milchsäure identisch sey, und in ihren Eigenschaften mit derselben sehr nahe übereinstimme. Engelhardt fand später, dass die Salze dieser in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Säure in ihrem Krystallwassergehalt und in ihrer Löslichkeit von den Salzen der gewöhnlichen Milchsäure verschieden seyen, weshalb er die durch Gährung entstehende Säure durch die Bezeichnung b Milchsäure, von der in der Fleischflüssigkeit enthaltenen a Milchsäure unterschied. Heintz gab letzterer Säure den Namen Paramilchsäure, wodurch wir im Folgenden diese Säure von der gewöhnlichen Milchsäure unterscheiden werden. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine dieser Modificationen in die andere zu verwandeln.

Die Milchsäure lässt sich am besten und in grofser Menge aus Zucker gewinnen. Bensch hat hierzu folgende gute Vorschrift gegeben. 6 Pfund Rohrzucker und $1/_2$ Unze Weinsäure werden in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst, und ein paar Tage stehen gelassen, wodurch der Rohrzucker in Traubenzucker übergeht; man bringt hierauf etwa 4 Unzen alten, stinkenden Käse in 8 Pfund abgerahmter, geronnener saurer Milch vertheilt und 3 Pfund geschlemmte Kreide hinzu, lässt das Ganze an einem 30^0 — 35^0 warmen Orte stehen, und rührt täglich um. Nach 8 — 10 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk, den man in 20 Pfd. siedendem Wasser unter Zusatz von $1/_2$ Unze Aetzkalk löst, durch einen Spitzbeutel filtrirt, und zur Syrupdicke abdampft; nach 4 Tagen ist der milchsaure Kalk (aus 6 Pfd. Zucker etwa 7 Pfd. Kalksalz) krystallinisch-körnig abgeschieden. Man presst ihn aus, rührt ihn 3—4 Mal mit $1/_{10}$ seines Gewichts kaltem Wasser an, und presst ihn jedesmal wieder aus, löst ihn hierauf in seinem doppelten Gewicht kochendem Wasser, und setzt auf jedes Pfund ausgepressten Kalksalzes $3^1/_2$ Unzen Schwefelsäure zu, die man vorher mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt hat. Die nun freie Milchsäure enthaltende Flüssigkeit wird heifs von dem schwefelsauren Kalk abfiltrirt, und mit $1^3/_8$ Unzen kohlensaurem Zinkoxyd, auf 1 Unze verbrauchter Schwefelsäure $1/_4$ Stunde lang (nicht länger) gekocht. Nach einiger Zeit setzt sich aus der filtrirten Flüssigkeit milchsaures Zinkoxyd in krystallinischen Krusten ab, welches mit kaltem Wasser abgewaschen, und in dem $7^1/_2$-fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff

zersetzt wird. Nachdem alles Zink durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in der Kälte gefällt ist, filtrirt man ab und dampft die Lösung im Wasserbad ein. Man kann diese Säure noch durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung reinigen.

Um die Milchsäure aus Flüssigkeiten darzustellen, in welchen sie mit vielen anderen Stoffen gemengt ist, hat man hauptsächlich folgende zwei Methoden.

Man dampft die Flüssigkeit, welche die Milchsäure oder milchsaure Salze enthält, im Wasserbad fast zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit Alkohol von 0,82 specif. Gewicht, und versetzt die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von Weinsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Die alkoholische Flüssigkeit wird hierauf mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, bis sich etwas Bleioxyd gelöst hat, worauf man sie filtrirt, den Alkohol verdunstet und den Rückstand mit Barythydrat sättigt. Die Lösung von milchsaurem Baryt versetzt man mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und verdunstet zur Krystallisation, wobei milchsaures Zinkoxyd anschiefst. — Die Milchsäure wird daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, (Berzelius und Mitscherlich).

Besser gelangt man zum Ziel nach folgender (zuerst von Liebig zur Darstellung der Paramilchsäure aus Fleischflüssigkeit angewendeten) Methode.

Die Milchsäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit wird im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt, und die Lösung verdunstet. Man versetzt den hierbei erhaltenen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, fügt sogleich das 3—4fache Volum Alkohol zu, und vermischt die Flüssigkeit mit Aether, bis ein neuer Zusatz keine Trübung mehr bewirkt, filtrirt, destillirt Alkohol und Aether ab, und dampft im Wasserbad zur Syrupsconsistenz ein. Zu diesem Syrup setzt man etwa $\frac{1}{2}$ Volum Alkohol und 5 Volume Aether, giefst die Lösung ab, und verdunstet sie; beinahe reine Milchsäure hinterbleibt, woraus man durch Sättigen mit Kalkmilch das Kalksalz, oder mit Zinkoxyd das Zinkoxydsalz darstellen kann.

Die im luftleeren Raume oder im Wasserbad möglichst concentrirte Milchsäure ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit, von 1,215 specif. Gew. bei 20°. Sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack, zieht aus der Luft Wasser an. Sie mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und ist sehr leicht in Aether löslich, welcher sie der wässerigen Lösung entzieht. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein kleiner Theil mit den Wasserdämpfen; sie treibt beim Erhitzen die Essigsäure aus ihren Salzen, und aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium (aber nicht aus Chlornatrium) einen Theil der Salzsäure aus. In einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, oder essigsaurer Magnesia, entstehen auf Zusatz von Milchsäure krystallinische Niederschläge. Die Milchsäure löst den gefällten dreibasich phosphorsauren Kalk leicht auf und coagulirt Albuminlösung.

Man kennt keine sichere Reaction auf Milchsäure, und ist zur Nachweisung derselben genöthigt, sie auf eine der oben angegebenen Methoden zu isoliren, an eine Basis zu binden, wozu besonders Kalk- oder Zinkoxyd sich eignet, und das Salz zu analysiren. Pelouze hat angegeben, dass aus milchsaurem Kupferoxyd durch überschüssige Kalkmilch das Kupferoxyd nicht vollständig gefällt werde, und hierauf eine

Reaction auf Milchsäure gegründet, wonach man die Säure mit Kupferoxyd verbinden soll, und bei Gegenwart von Milchsäure nach Zusatz von Kalkmilch und Filtration eine blaue gefärbte Lösung erhalte. Strecker hat jedoch gezeigt, dass diese Reaction sehr trüglich ist, insofern ein Ueberschuss von Kalkmilch auch bei Gegenwart von Milchsäure das Kupferoxyd vollständig fälle, sowie andererseits viele Ammoniaksalze und organische Stoffe, wie Zucker, Glycocoll, mit Kali gekochtes oder gefaultes Albumin, Casein oder Leim u. s. w. die Fällung des Kupferoxyds durch Kalk verhindern.

Viele Chemiker betrachten die Milchsäure als eine zweibasische Säure, und schreiben ihre Formel $2HO . C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die Milchsäure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Aldehyd betrachten: $HO . C_2HO_3{}^\frown C_4H_4O_2$, eine Ansicht, welche durch die Zersetzungsproducte der Milchsäure und ihre Entstehung aus Alanin sehr viele Wahrscheinlichkeit besitzt.

Wir wollen diese erst kürzlich von Strecker dargestellte, zu der Milchsäure in naher Beziehung stehende Verbindung, hier beschreiben.

Alanin: $C_6H_7NO_4$. Das Alanin entsteht durch Vereinigung von Aldehyd mit Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Säuren. Um es darzustellen, vermischt man die wässerigen Lösungen von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure in dem Verhältniss von 2 Thln. Aldehyd-Ammoniak auf 1 Thl. wasserfreier Blausäure, setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, destillirt in einer Retorte die Hälfte der Flüssigkeit ab, lässt den Salmiak auskrystallisiren und verdampft die Mutterlauge im Wasserbade zur Syrupsconsistenz. Aus dem hierbei bleibenden Rückstand, ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Alanin, wird letzteres mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether ausgezogen und durch Verdampfen als dicker Syrup erhalten. Der Rückstand wird mit Bleioxydhydrat und Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Beim Verdampfen der Lösung oder auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Alanin in Krystallen ab.

Die Entstehung des Alanins wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure}} + 2HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin.}}$$

Das Alanin krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen, oder in schiefen Säulen mit rhombischer Basis. Die Krystalle sind perlmutterglänzend, hart, und knirschen zwischen den Zähnen. Sie lösen sich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, leichter in heifsem Wasser, in 500 Thln. Weingeist, sind unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt deutlich süfs, reagirt nicht auf Pflanzenfarben und giebt mit den gewöhnlichen Reagentien keine Niederschläge. Beim Erhitzen auf 200° sublimirt das Alanin in schneeartigen Krystallen, beim raschen Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich. Das Alanin ist isomer mit Lactamid, Sarkosin und Urethan; es ist ferner dem Glycocoll und Leucin homolog, mit denen es in seinen Verbindungsverhältnissen grofse Uebereinstimmung zeigt Wie diese letzteren Stoffe vereinigt sich das Alanin sowohl mit Säuren, als auch mit Basen, ohne jedoch die Reactionen derselben auf Pflanzenfarben aufzuheben. Die Verbindungen mit Säuren bestehen aus dem Säurehydrat oder der Wasserstoffsäure,

plus Alanin, ohne Abscheidung von Wasser, in den Verbindungen mit Metalloxyden ist 1 Aeq. Wasser des Alanins durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt. Das Alanin vereinigt sich ferner mit salpetersaurem Silberoxyd. Es sind bis jetzt folgende Verbindungen beschrieben.

a) Verbindungen mit Säuren. Salpetersaures Alanin: $C_6H_7NO_4, HO.NO_5$; farblose, lange Nadeln, zerfliefslich an feuchter Luft, sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich Bei 100° wird es allmälig zersetzt.

Salzsaures Alanin: $2(C_6H_7NO_4).HCl$, wird beim Zusammenkommen von Alanin mit trockenem Salzsäuregas gebildet, und ist in Wasser leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Eine andere Verbindung: $C_6H_7NO_4.HCl$, wird durch Abdampfen einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure nur schwierig in Krystallen erhalten. Es ist äufserst zerfliefslich, und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag. Beim Abdampfen der Mischung krystallisirt ein Platindoppelsalz: $2(C_6H_7NO_4).HCl + 2PtCl_2$, in feinen, gelben Nadeln. Bei 100° wird es zersetzt.

Schwefelsaures Alanin ist äufserst löslich, und hinterbleibt beim Verdunsten als syrupartige Masse, welche man mit kaltem Alkohol abwaschen kann. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt.

b) Verbindungen des Alanins mit Metalloxyden. Alanin-Bleioxyd: $2(PbO.C_6H_6NO_3)+HO.PbO$, wird durch Kochen von Bleioxyd mit wässeriger Alaninlösung in glasglänzenden farblosen Nadeln erhalten. Auf Zusatz von Alkohol trübt sich die wässerige Lösung und scheidet Krystallnadeln von obiger Zusammensetzung ab.

Alanin-Kupferoxyd: $CuO.C_6H_6NO_3 + HO$. Krystallisirt aus einer mit Kupferoxyd gekochten Alaninlösung in dunkelblauen Prismen oder Nadeln. In Wasser löst es sich ziemlich leicht mit tief blauer Farbe; in Alkohol ist es fast unlöslich. Bei 100° erleidet es keine Veränderung, bei 120° verliert es 1 Aeq. Wasser, und wird heller blau gefärbt.

Alanin-Silberoxyd: $AgO.C_6H_6NO_3$, durch Kochen von Alanin mit Silberoxyd dargestellt. Gelbliche Nädelchen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigt. Es färbt sich am Licht allmälig dunkler, lässt sich aber im trockenen Zustande auf 100° ohne Veränderung erhitzen. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und die Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen.

Alaninsalpetersaures Silberoxyd, farblose, rhombische Tafeln von ziemlicher Härte, löslich in Weingeist.

Das Alanin wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert, durch Erhitzen mit Bleihyperoxyd aber in Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak verwandelt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert es, unter Entwickelung von Wasserstoff, Essigsäure und Cyankalium. Leitet man in eine wässerige Lösung von Alanin einen Strom von salpetriger Säure, so entweicht eine reichliche Menge von Stickstoffgas, und man erhält beim Verdunsten der Lösung und Schütteln des Rückstandes

mit Aether gewöhnliche Milchsäure. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin}} + NO_3 = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure.}} + 2N + HO$$

Aehnlich wie wir hier die Milchsäure aus den Elementen des Aldehyds entstehen sahen, wird in dem Folgenden das häufige Auftreten von Aldehyd unter den Zersetzungsproducten der Milchsäure zeigen, dass der Aldehyd als näherer Bestandtheil dieser Säure anzusehen ist.

Verwandlungen der Milchsäure. 1) Durch Erhitzen. Die Milchsäure verliert bei 130⁰ 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in wasserfreie Milchsäure ($C_6H_5O_5$). Man erhitzt concentrirte Milchsäure in einer Retorte auf eine Temperatur von 130⁰—140⁰, wobei langsam eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Milchsäure übergeht; der Rückstand in der Retorte bleibt hierbei fortwährend flüssig. Man setzt das Erhitzen fort, solange noch Wasser übergeht, und lässt hierauf erkalten, wobei der Retortenrückstand zu einer festen, amorphen gelblichen Masse gesteht. Diese wasserfreie Milchsäure (Milchsäure-Anhydrid) schmilzt schon unter 100⁰, und wird beim Erkalten zuerst zähe und fadenziehend. Sie besitzt einen äufserst bitteren Geschmack, ist in kochendem Wasser wenig löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Zusatz von Wasser in Flocken gefällt, welche sich bald zu Tropfen vereinigen. Die alkoholische Lösung röthet die Lackmustinctur nicht. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, oder durch längere Berührung mit Wasser in der Kälte, geht die wasserfreie Milchsäure, unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, wieder in gewöhnliche Milchsäure über. Diese Umwandlung findet sehr rasch bei dem Zusammenkommen mit Alkalien oder alkalischen Erden statt. Kohlensaurer Kalk oder Baryt bewirkt, selbst keim Kochen, nur langsam die Auflösung der wasserfreien Säure. Bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas verwandelt sich die wasserfreie Milchsäure in lactaminsaures Ammoniumoxyd, nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_6H_5O_5)}_{\text{wasserfreie Milchsäure}} + 2NH_3 = \underbrace{NH_4O\,.\,C_{12}H_{12}NO_9}_{\text{lactaminsaures Ammoniak.}}$$

Erhitzt man die concentrirte Milchsäure rasch auf 180⁰—200⁰, so bildet sich die wasserfreie Milchsäure schneller, aber das hierbei übergehende Wasser enthält mehr Milchsäure gelöst, als beim Erhitzen auf 130⁰. Bringt man hierbei in die Retorte Platindraht, so findet bei 200⁰ ein förmliches Aufkochen statt und die Milchsäure destillirt fast vollkommen ohne Zersetzung über.

Die wasserfreie Milchsäure lässt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf 240⁰ erhitzen; in höherer Temperatur zerfällt sie in Milchsäurehydrat: $HO.C_6H_5O_5$, Lactid: $C_6H_4O_4$, Aldehyd: $C_4H_4O_2$, Kohlenoxyd, Wasser und sehr wenig Citraconsäure: $HO.C_5H_2O_3$, und Kohlensäure. Erhält man hierbei die Temperatur der Retorte durch ein Bad auf 260⁰, so verdichtet sich in der gut gekühlten Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit grofsentheils zu Krystallen erstarrt. In der Retorte bleibt nur sehr wenig Kohle zurück. Durch vorsichtiges Erhitzen des Destillats kann man den Aldehyd für sich gewinnen; beim Auswaschen des im Wasserbad nicht flüchtigen Theils

mit kaltem absoluten Alkohol bleibt Lactid ungelöst; der Alkohol behält Milchsäure und die Citraconsäure gelöst, welche letztere man durch Verdunsten der Lösung und Destillation des Rückstandes bei 220° für sich erhält (Engelhardt).

Die wasserfreie Milchsäure scheint hierbei zuerst in Lactid und Milchsäurehydrat zu zerfallen, welches erste dann eine weitere Zersetzung in Aldehyd und Kohlenoxyd, sowie secundäre Verwandlungen erleidet, wobei Citraconsäure und noch unbekannte Producte in sehr geringer Menge entstehen:

$$\underbrace{2\,(C_6H_5O_5)}_{\text{Wasserfreie Milchsäure}} = \underbrace{HO\,.\,C_6H_5O_5}_{\text{Milchsäurehydrat}} + \underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Lactid.}}$$

$$\underbrace{C_6H_4O_4}_{\text{Lactid}} = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd.}} + 2\,CO.$$

Das Lactid nimmt bei dem Zusammenkommen mit Wasser wieder die Elemente des Wassers auf, und verwandelt sich in gewöhnliche Milchsäure.

Nach der früheren Angabe von Pelouze entsteht bei der Zersetzung der wasserfreien Milchsäure in der Hitze neben Lactid noch Lacton (s. d. Art.) $C_{10}H_8O_4$ und ein wenig Aceton ($C_6H_6O_2$), aber kein Aldehyd.

Erhitzt man die Milchsäure in Verbindung mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd, z. B. milchsaures Kupferoxyd, so entweicht bei 210° Kohlensäure und Aldehyd nebst etwas wasserhaltiger Milchsäure, und in der Retorte bleibt metallisches Kupfer nebst wasserfreier Milchsäure, welche in höherer Temperatur, wie vorhin angegeben, sich zersetzt. Durch den Sauerstoff des Kupferoxyds wird hierbei die Zersetzung erleichtert und das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt (Engelhardt).

2) Durch Schwefelsäure. Die Milchsäure wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat entwickelt sie reines Kohlenoxydgas. Man erhitzt Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit seinem 5 oder 6fachen Gewicht Schwefelsäure, wobei ein lebhaftes Aufbrausen durch das Entweichen von Kohlenoxydgas stattfindet, und die Mischung sich dunkelbraun, zuletzt schwarz färbt, und nach Zusatz von Wasser einen huminartigen Stoff, $\frac{1}{3}$ der angewandten Säure betragend, abscheidet (Pelouze). Dieselben Producte würde ein Gemenge von Ameisensäure und Aldehyd liefern.

3) Durch Schwefelsäure und Braunstein. Erhitzt man Milchsäure oder ein milchsaures Salz mit Braunstein und Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Kohlensäure und Aldehyd (Liebig). Setzt man dem Gemenge noch Kochsalz zu, so geht neben Aldehyd auch Chloral über, welchem ein durch heifse Schwefelsäure zerstörbarer Körper beigemengt ist (Städeler). Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man Ameisensäure in gepaarter Verbindung in der Milchsäure annimmt, indem diese bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird; der ganze Paarling (Aldehyd) wird hierbei frei, und bei Gegenwart von Chlor zum Theil in Chloral verwandelt.

4) Durch Fermente. Die Milchsäure erleidet bei Gegenwart fau-

lender Stoffe (z. B. Käse) in Verbindung mit Kalk leicht eine Zersetzung, als deren Hauptproduct Buttersäure auftritt. Lässt man die zur Darstellung der Milchsäure aus Zucker angewendete Mischung, nachdem der milchsaure Kalk sich gebildet hat, noch längere Zeit bei 30⁰ — 35⁰ stehen, so beginnt bald eine Gasentwickelung, und die fest gewordene Masse wird zuletzt wieder ganz flüssig. Nach Verlauf von 4 — 5 Wochen hat sich der milchsaure Kalk vollständig in leicht löslichen buttersauren Kalk und kohlensauren Kalk verwandelt. Es ist hierzu so wenig Ferment nöthig, dass selbst der durch zweimalige Krystallisation gereinigte, noch verändertes Casein enthaltende milchsaure Kalk, in Berührung mit Wasser leicht in buttersauren Kalk übergeht. Das hierbei entwickelte Gas enthält auf 3 Volume Kohlensäure 4 Volume Wasserstoff, so dass die Verwandlung durch folgende Gleichung dargestellt werden muss:

$$\underbrace{2\,(CaO\,.\,C_6H_5O_5)}_{\text{Milchsaurer Kalk}} + HO = \underbrace{CaO\,.\,C_8H_7O_3}_{\text{Buttersaurer Kalk.}} + CaO\,.\,CO_2 + 4H + 3CO_2$$

Die übrigen Verwandlungen der Milchsäure sind wenig untersucht; durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure übergeführt. *Stkr.*

Milchsaure Salze. Die Milchsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen; die neutralen, einfach milchsauren Salze haben die allgemeine Formel: $MO\,.\,C_6H_5O_5$. Die (sauren) zweifach-milchsauren Salze sind noch wenig untersucht, ihre Formel ist: $MO\,.\,HO\,.\,2\,C_6H_5O_5$. Die Milchsäure bildet ferner mit einigen Metalloxyden basische Salze.

Die neutralen milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, die meisten auch in Alkohol. Die Milchsäure giebt daher mit den gewöhnlichen Reagentien keinen Niederschlag. In Aether sind die milchsauren Salze sämmtlich unlöslich. Die meisten Salze der Milchsäure enthalten Krystallwasser, und verlieren dasselbe bei 100⁰, mit Ausnahme des Nickelsalzes, welches sein drittes Aequivalent Wasser erst bei 130⁰ abgiebt. Man kann die Salze hierauf bis 180⁰, manche bis 200⁰ ohne Veränderung erhitzen. Die einfach sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarbe, krystallisiren meistens, doch wenige nur kann man in vollkommen ausgebildeten Krystallen erhalten. Die milchsauren Salze wurden mit besonderer Sorgfalt von Engelhardt und Maddrell untersucht.

Milchsaures Aethyloxyd will Lepage durch Destillation von 2 Thln. milchsaurem Kalk mit 2 Thln. Alkohol und 1½ Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten haben. Das Destillat soll über Chlorcalcium rectificirt werden, und hiernach eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von rumartigem Geruch darstellen, deren Siedepunkt bei 77⁰ liegt. Specif. Gewicht bei 9⁰ = 0,866. Die Flüssigkeit ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse wurde nicht gemacht. Diese Beobachtungen konnten bei wiederholten Versuchen nicht bestätigt werden; der gröfste Theil der Milchsäure wird hierbei zerstört, ein Theil in Essigäther übergeführt.

Milchsaures Ammoniak, zerfliefsliches, schwierig oder nicht krystallisirbares Salz, welches man durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Milchsäurelösung anfangs in Krystallen

erhält, die aber später schmelzen. Beim Verdunsten der Lösung verliert es Ammoniak und nimmt saure Reaction an.

Milchsaurer Baryt. 1) Einfach-saurer trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche in gewöhnlichem Weingeist in der Wärme leicht löslich ist, in absolutem Alkohol nur wenig sich löst.

2) Zweifach-milchsaurer Baryt: $BaO, HO . 2 C_6H_5O_5$. Krystallisirt beim Vermischen der concentrirten Lösung des einfach sauren Salzes mit Milchsäure in harten Körnern, von stark saurer Reaction. Man kann sie mit kaltem Alkohol abwaschen, worin sie nicht leicht löslich sind. Sie sind luftbeständig und lösen sich ziemlich leicht in Wasser auf (Engelhardt und Maddrell).

Milchsaures Bleioxyd ist eine unkrystallisirbare, gummiartige Masse; in wasserhaltigem Alkohol ist es, besonders in der Wärme leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Kälte gar nicht, beim Kochen in geringer Menge löslich; beim Erkalten scheidet sich der gelöste Antheil wieder in zähen Fäden ab. In Aether ist es unlöslich. Durch basisch-essigsaures Bleioxyd erhält man, auch nach Zusatz von wenig Ammoniak keinen Niederschlag mit milchsauren Salzen. Kocht man aber das Bleisalz mit überschüssigem Bleioxyd, so entsteht ein lösliches basisches Salz, während zugleich ein unlösliches basisches Salz hinterbleibt.

Milchsaures Chromoxyd. Chromoxydhydrat löst sich leicht in Milchsäure; beim Verdampfen hinterbleibt eine amorphe Masse.

Milchsaures Eisenoxyd, durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Milchsäure dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten als braune, unkrystallinische Masse.

Milchsaures Eisenoxydul: $FeO . C_6H_5O_5 + 3 HO$. Man kann dieses Salz auf verschiedene Weise darstellen: 1) durch Auflösen von Eisenfeile in warmer wässeriger Milchsäure, wobei es sich beim Erkalten in weifsen, vierseitigen Nadeln absetzt, 2) durch Vermischen der Lösungen von milchsaurem Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul und Zusatz von Weingeist. Man wendet hierbei einen kleinen Ueberschuss von milchsaurem Baryt an, und vermischt die Lösungen kochend. 3) Wöhler stellt dieses Salz unmittelbar aus Milchzucker dar. 2 Pfd. saure Milch wird mit 1 Unze Milchzucker und 1 Unze Eisenfeile vermischt, und einige Tage lang bei 30° stehen gelassen. Sobald aller Milchzucker sich gelöst hat, setzt man eine neue Portion davon zu, bis ein weifses Krystallpulver sich abzuscheiden anfängt, worauf man die Flüssigkeit kocht und heifs in eine Flasche filtrirt, die man hierauf zustopft. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in grünlich weifsen Krusten, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt.

Das milchsaure Eisenoxydul ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich löslich in kochendem Wasser und heifsem Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer, und färben sich an der Luft bald braun, ohne etwas abzuscheiden. Das krystallisirte Salz ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser; im Vacuum giebt es seinen ganzen Wassergehalt ab. Bei 100° wird es fast ganz schwarz, es nimmt dabei Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich zum Theil in Eisenoxydsalz. Erhöht man hierauf die Temperatur auf 120°, so entwickelt sich ein brenzlicher Geruch (Engelhardt und Maddrell). Das milchsaure Eisenoxydul wird in der Medicin angewendet.

Milchsaures Kadmiumoxyd: $CdO . C_6H_5O_5$, erhält man

durch Auflösen von kohlensaurem Kadmiumoxyd in Milchsäure, in kleinen farblosen Nadeln, welche in 10 Thln. kaltem und 8 Thln. (4 Thln. nach Lepage) kochendem Wasser löslich sind; in kaltem und kochendem Alkohol ist es unlöslich. Die kochend gesättigte Lösung dieses Salzes krystallisirt nicht beim Erkalten; man muss von Neuem erhitzen, bis auf der Oberfläche sich eine Krystallhaut bildet, worauf die Lösung beim Erkalten fast ganz fest wird (Engelhardt und Maddrell).

Milchsaures Kali ist ein äufserst leicht lösliches, zerfliefsliches Salz.

Milchsaurer Kalk; 1) einfach saurer: $CaO . C_6H_5O_5 + 5 HO$. Man stellt ihn durch Kochen von kohlensaurem Kalk mit Milchsäure dar. Beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt er in harten Körnern, welche aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln bestehen. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung effloscirt er stark. In kochendem Wasser löst er sich in jedem Verhältniss, sowie in 9,5 Thl. kaltem Wasser. In kaltem Weingeist ist er vollkommen unlöslich, und selbst bei 50° werden nur Spuren von milchsaurem Kalk aufgenommen. In kochendem Weingeist schmilzt der milchsaure Kalk, und mischt sich hierauf damit in jedem Verhältniss. In kochendem absoluten Alkohol ist er unlöslich. Das aus kochendem Weingeist krystallisirende Kalksalz besitzt den nämlichen Wassergehalt (5 Aeq.).

Der milchsaure Kalk ist luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure, sowie im Vacuum sein Krystallwasser; sämmtliches Krystallwasser geht bei 100° fort.

Bei der trockenen Destillation verliert er zuerst eine grofse Menge Wasser, nachdem er zuvor in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Hierauf geht bei stärkerem Erhitzen mit Wasser und unter Kohlensäureentwickelung eine gefärbte ölartige Flüssigkeit von ätherartigem Geruch über, ein Gemenge von Metaceton und einer andern kohlenstoffreicheren Verbindung von weit höherem Siedepunkt. Durch fractionirte Destillation über einer Alkoholflamme lässt sich ersteres leicht davon trennen (Favre[1]).

2) Zweifach-milchsaurer Kalk: $CaO, HO . 2C_6H_5O_5 + 2HO$. Versetzt man die Lösung des einfach milchsauren Kalks mit überschüssiger Milchsäure und verdampft zur Syrupsconsistenz, so scheiden sich concentrisch faserige Krystalle von zweifach-milchsaurem Kalk aus, welche, in kochendem absoluten Alkohol gelöst, beim Erkalten wieder auskrystallisiren und mit Aether abgewaschen werden. Man erhält hierdurch ein zart anzufühlendes, glänzendes Krystallpulver, das luftbeständig ist, bei 80° aber sein Krystallwasser verliert.

3) Einfach-milchsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $CaO . C_6H_5O_5 + CaCl + 6 HO$. Versetzt man eine wässerige Lösung von einfach milchsaurem Kalk mit Chlorcalcium und dampft stark ein, so krystallisirt das Doppelsalz in Prismen, welche man mit kaltem absoluten Alkohol, worin sie schwer löslich sind, abwaschen kann. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird es zersetzt. In Wasser und kochendem Weingeist ist es leicht löslich. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Salz 5 Aeq. Wasser.

Milchsaures Kobaltoxydul: $CoO . C_6H_5O_5 + 3 HO$, wird durch Kochen von Kobaltoxydulhydrat mit Milchsäure dargestellt. Es

[1]) Annal. de Chimie et de Physique [3], T. XI, p. 80.

ist ein pfirsichblüthrothes Salz, von schwach saurer Reaction; es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum, wodurch es dunkler gefärbt wird. In Beziehung auf seine Löslichkeit stimmt es mit dem Nickelsalz genau überein.

Milchsaures Kupferoxyd: 1) neutrales: $CuO.C_6H_5O_5 + 2HO$. Man erhält es aus milchsaurem Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd, einfacher aber durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Wendet man hierbei kohlensaures Kupferoxyd im Ueberschuss an, so entstehen auch basische Salze, welche beim Umkrystallisiren zurückbleiben.

Das milchsaure Kupferoxyd krystallisirt in grofsen, wohlausgebildeten Krystallen, deren Farbe alle Nüancen von blau und grün durchlaufen kann. Beim Umkrystallisiren behalten die grünen Krystalle ihre Farbe bei. (Engelhardt und Maddrell.) Pelouze erhielt zuweilen dicke Prismen von grüner Farbe, welche beim Umkrystallisiren blau wurden. Beide Salze sind gleich zusammengesetzt. Sie gehören dem zwei- und eingliedrigen (monoklinometrischen) Krystallsystem an. Durch Zusatz von wenig Alkohol zur wässerigen Lösung erhält man ein himmelblaues, atlasglänzendes Salz von der nämlichen Zusammensetzung. Das Kupferoxydsalz löst sich in 6 Thln. kaltem und 2,2 Thln. kochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem und 26 Thle. kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren stark sauer. Das Kupferoxydsalz verliert schon über Schwefelsäure seinen ganzen Krystallwassergehalt, sehr leicht aber bei 100° ohne sein Ansehen zu ändern. Es kann bis 200° ohne Veränderung erhitzt werden; bei 210° entzündet es sich und verglimmt.

2) Basisch milchsaures Kupferoxyd: $2CuO.C_6H_5O_5$. Es bildet sich beim Kochen von Milchsäure mit überschüssigem kohlensauren Kupferoxyd, und scheidet sich bald nach dem Erkalten als hellblaues Pulver ab, welches sowohl in kaltem als in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist. Es bilden sich indessen hierbei verschiedene Salze; der durch Schlemmen von einem leichteren Salz getrennte schwerere Theil besafs (nach dem Trocknen bei 100°) obige Zusammensetzung. (Engelhardt und Maddrell).

Milchsaure Magnesia: $MgO.C_6H_5O_5 + 3HO$, krystallisirt in kleinen, stark glänzenden Prismen, welche vollkommen luftbeständig sind, über Schwefelsäure oder im Vacuum aber allmälig verwittern. Das Salz ist in Weingeist und in absolutem Alkohol in der Wärme und in der Kälte so gut wie unlöslich, löst sich aber in 6 Theilen kochendem und 28 Theilen kaltem Wasser auf. Beim Adampfen der Lösungen im Wasserbad bleibt ein atlasglänzendes, silberweifses, wasserfreies Salz.

Milchsaures Manganoxydul: $MnO.C_6H_5O_5 + 3HO$, krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung theils in farblosen, theils in schwach amethystfarbigen stark glänzenden Drusen; durch freiwilliges Verdunsten erhält man grofse, schön ausgebildete Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche auf verschiedenen Flächen perlmutterglänzend oder glasglänzend sind. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber über Schwefelsäure. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser; unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Alkohol. Die Lösungen reagiren vollkommen neutral.

Milchsaures Nickeloxydul: $NiO.C_6H_5O_5 + 3HO$, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in apfelgrünen, büschelförmig verei-

nigten Nädelchen, aus concentrirten Lösungen in krystallinischen Krusten. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol; die Lösungen reagiren schwach sauer. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern über Schwefelsäure und verlieren bei 100° nur 2 Aeq. Wasser; das dritte Aequivalent geht erst bei 130° weg.

Milchsaures Quecksilberoxyd, basisches: $2HgO.C_6H_5O_5$, wird durch Sättigen von kochender Milchsäurelösung mit Quecksilberoxyd und Abdampfen zur Syrupsconsistenz erhalten. Es scheidet sich hierbei ein gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches Salz in geringer Menge ab, sowie ein farbloses Salz, welches wieder in kochendem Wasser gelöst wird, worauf das basische Salz in concentrisch gruppirten starkglänzenden Prismen anschiefst. Es effloreseirt leicht, ist in kochendem und in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem und kaltem Weingeist schwer löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer und werden beim Kochen nicht zersetzt.

Milchsaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O . C_6H_5O_5 + 2HO$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen der warmen und concentrirten Lösungen von milchsaurem Natron und salpetersaurem Quecksilberoxydul, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit unter Abscheidung von Quecksilber sich rosen- oder carminroth färbt, in rosettenartig gruppirten rothen Krystallen ab. Es ist schwer löslich in kaltem und kochendem Wasser; beim Kochen zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Oxydsalz. In kaltem Alkohol ist es unlöslich und wird beim Kochen damit unter Abscheidung eines schweren weifsen Pulvers zersetzt. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Milchsaures Silberoxyd: $AgO . C_6H_5O_5 + 2HO$. Durch Kochen von Milchsäure mit überschüssigem kohlensauren Silberoxyd erhält man eine neutrale Lösung, woraus das Silbersalz, in seideglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirten Nädelchen anschiefst. Im leeren Raum, oder bei 80°, verliert es 2 Aeq. Wasser; auf 100° erhitzt schmilzt es, schwärzt und zersetzt sich. Im Lichte wird es gleichfalls geschwärzt. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, in warmem leicht löslich, und wird durch Aether völlig daraus gefällt. Die alkoholische und die wässerige Lösung färben sich bei längerem Kochen und scheiden braune Flocken ab.

Milchsaurer Strontian: $SrO . C_6H_5O_5 + 3 HO$, ist ein neutrales, dem Kochsalz ähnliches Salz.

Milchsaures Uranoxyd: $U_2O_3 . C_6H_5O_5$, wird durch Kochen von Milchsäure mit Uranoxyd und Abdampfen zur Syrupsconsistenz in hellgelben Krusten erhalten, welche in kaltem und warmem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem und kochendem Alkohol fast unlöslich sind. Die Lösung wird im Sonnenlicht, unter grüner Färbung und Abscheidung eines braunen Pulvers zersetzt.

Milchsaures Wismuthoxyd: $BiO_3 . 2\ C_6H_5O_5$. Wismuthoxydhydrat löst sich nur in geringer Menge in Milchsäure auf; beim Vermischen der concentrirten Lösungen von salpetersaurem Wismuthoxyd und milchsaurem Natron entsteht ein Krystallbrei, von milchsaurem Wismuthoxyd und salpetersaurem Natron, den man in möglichst wenig Wasser vollständig löst, worauf beim Stehen milchsaures Wismuthoxyd in Krystallkrusten sich abscheidet. Auf Zusatz von Wein-

geist wird die Mutterlauge milchig getrübt, und scheidet beim Stehen dasselbe wasserfreie Salz in Krystallen ab.

Tropft man dagegen in die Lösung von milchsaurem Natron salpetersaures Wismuthoxyd und kocht hierauf die Lösung, so entsteht ein pulverförmiger Niederschlag, der von kochendem und kaltem Wasser nicht geändert wird, und die Formel $BiO_3 . C_6H_5O_5$ besitzt. Dasselbe Salz entsteht beim Kochen des vorhergehenden Salzes mit Wasser, wobei ein saures Salz sich auflöst.

Milchsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_6H_5O_5 + 3 HO$, krystallisirt aus gesättigten warmen Lösungen in krystallinischen Krusten, aus verdünnteren in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen. Es löst sich in 58 Thln. kaltem und 6 Thln. kochendem Wasser und ist in kochendem und kaltem Alkohol fast unlöslich. Die Lösungen reagiren sauer. Das Salz verliert über Schwefelsäure kein Wasser, aber den ganzen Gehalt davon im Vacuum oder bei 100°. Es lässt sich hierauf bis 240° ohne Veränderung erhitzen. (J. Gay-Lussac und Pelouze). Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser macht es zur Trennung der Milchsäure von anderen Stoffen besonders geeignet.

Milchsaures Zinnoxydul, basisches: $2 SnO . C_6H_5O_5$, wird durch Vermischen der sauren Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron als weifses krystallinisches Pulver erhalten. In kaltem Wasser löst sich keine Spur davon; kochendes Wasser nimmt eine stark saure Reaction an, und löst wenig Zinnoxydul auf. In kaltem und kochendem Alkohol ist das Salz absolut unlöslich. In Salzsäure löst es sich leicht.

Antimonoxyd und Thonerde sind in Milchsäure fast unlöslich. Von saurem milchsauren Kali wird Antimonoxyd in beträchtlicher Menge aufgenommen, ohne beim Abdampfen Krystalle zu geben. Zinnchlorid und milchsaures Natron geben keinen Niederschlag und keine Krystalle beim Abdampfen.

Paramilchsaure Salze. Wir wollen in dem Folgenden die Salze der Modification der Milchsäure beschreiben, welche in der Flüssigkeit des Muskelfleisches vorkommt, und zum Unterschiede von der aus Zucker entstehenden Milchsäure Paramilchsäure oder aMilchsäure genannt wurde. Die Paramilchsäure zeigt im Hydratzustand keinen bemerklichen Unterschied von der Milchsäure, und verhält sich gegen Zinnoxydullösung in gleicher Weise wie diese. Bei folgenden Salzen wurden aber in Beziehung auf Löslichkeit, äufseres Aussehen und die Zersetzungstemperatur bestimmte und constante Unterschiede beobachtet.

Paramilchsaurer Kalk: $CaO . C_6H_5O_5 + 4 HO$ (Liebig), im Ansehen dem milchsauren Kalk ähnlich, schmilzt wie dieser in kochendem Wasser und Alkohol, löst sich aber erst im 12,4 Thln. kalten Wasser, und verliert sein Krystallwasser viel schwieriger, aber auch vollständig bei 100°. Aus kochendem Weingeist krystallisirt dieses Salz mit 5 Aeq. Wasser, beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder mit 4 Aeq. (Engelhardt).

Paramilchsaures Kupferoxyd: $CuO . C_6H_5O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, harten, matten, himmelblauen Wärzchen; welche in 1,95 Thln. kaltem und 1,24 Thln. kochendem Wasser sich lösen, und auch in Alkohol viel leichter löslich sind, als das

milchsaure Kupferoxyd. Es verliert über Schwefelsäure nur schwierig einen Theil des Krystallwassers, färbt sich bei 100° grün, und wird schon bei 140° zersetzt, so dass beim Auflösen in Wasser Kupferoxydul hinterbleibt (Engelhardt).

Paramilchsaure Magnesia: $MgO . C_6H_5O_5 + 4 HO$, ist sowohl durch sein Ansehen, als durch bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser und Weingeist von der milchsauren Magnesia unterschieden.

Paramilchsaures Nickeloxydul: $NiO . C_6H_5O_5 + 3HO$, verliert sein Krystallwasser schon bei 100° vollständig.

Paramilchsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_6H_5O_5 + 2 HO$ (Liebig). Dieses Salz ist von dem milchsauren Zinkoxyd so verschieden, dass man dasselbe am besten zur Unterscheidung der beiden Modificationen der Milchsäure anwendet. Es sind matte, nicht bestimmt gruppirte, äufsert dünne Blättchen, welche bei dem Schütteln in der Lösung leicht zu einem Krystallbrei zerfallen. Es verliert sein Krystallwasser (12,9 Proc.) nur sehr schwierig, aber vollständig bei 100°, und fängt schon unter 150° an zersetzt zu werden. Es löst sich in 2,88 Thln. kochendem und in 5,7 Thln. kaltem Wasser, in 2,23 Thln. kaltem und in fast ebensoviel kochendem Alkohol. Dieser leichten Löslichkeit halber kann man die Paramilchsäure weniger leicht durch Krystallisation des Zinksalzes, als die Milchsäure reinigen, und wendet vielmehr hierzu besser das Kalksalz an. *Stkr.*

Milchzucker[1] (*Lactin*). Formel: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der Milchzucker kommt in der Milch der Säugethiere constant vor; die Beobachtung Dumas', dass er in der sauer reagirenden Milch der Fleischfresser fehle, wurde von Bensch als unrichtig erwiesen. Ob der Milchzucker auch in anderen thierischen Flüssigkeiten vorkomme, ist nicht erwiesen; aber es ist nicht unwahrscheinlich, dass er in manchen Fällen mit Traubenzucker verwechselt wurde, den man in dem Blute, der Leber, den Eiern der Vögel u. s. w. durch Reactionen nachgewiesen hat, welche diesen beiden Stoffen gemeinschaftlich sind. (Winckler giebt an, dass er aus einem sehr dünnflüssigen Eiweifs Milchzucker in Krystallen erhalten habe.) Da ferner der Milchzucker unter gewissen Umständen in Traubenzucker übergeführt wird, so ist es möglich, dass in manchen Fällen die Angaben über das Vorkommen von Traubenzucker im thierischen Organismus auf Milchzucker gedeutet werden müssen. In den Eicheln hat Braconnot einen dem Milchzucker ähnlichen, aber in manchen Verhältnissen abweichenden Stoff gefunden.

Der Milchzucker wird im Grofsen, namentlich in der Schweiz, aus der von Fett und Käsestoff befreiten Kuhmilch, den sogenannten süfsen Molken dargestellt. Man dampft diese zur Syrupsconsistenz ab, und lässt den Rückstand lange Zeit stehen, wobei der Milchzucker allmälig in harten, halbdurchsichtigen Krystallkrusten anschiefst, die man umkrystallisirt und in den Handel bringt. Um hieraus reinen Milchzucker

[1]) Literatur. — Bensch, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 221. Berzelius, Lehrbuch. 4. Aufl. Bd. IX, S. 687. Brendecke, Archiv der Pharm. (2te Reihe). Bd. XXIX, S. 88. Fehling, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 106. Braconnot, Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. XXVII, p. 392. Poggiale, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 161. und Journ. de Pharm. [3] T. XV, p. 411. Vohl, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 360. Winckler, Repertor. der Pharm. (2te Reihe). Bd. XLII, S. 46.

darzustellen, krystallisirt man ihn, unter Zusatz von Thierkohle, wiederholt aus Wasser um.

Der Milchzucker krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen Prismen, welche in vierseitigen Pyramiden endigen. Sein specif. Gewicht ist: 1,534 bei 3°,9, er dehnt sich von 0°—100° um 0,00911 seines Volums aus (Playfair und Joule). Er löst sich in 5—6 Thln. kaltem und $2\frac{1}{2}$ Thln. siedendem Wasser; die Lösung lässt sich kochend eindampfen, ohne Krystalle abzuscheiden, und erst bei längerem Stehen der übersättigten Lösung krystallisirt der Milchzucker aus. In kaltem Alkohol und in Aether ist er unlöslich. Er besitzt einen schwachen, aber angenehmen süfsen Geschmack. Die concentrirte Lösung schmeckt süfser als der feste Milchzucker.

Bei 100° erleidet der Milchzucker keine Veränderung, bei 130° schmilzt er und verliert dabei 12 Proc. Wasser (Berzelius), was nahezu 2 Aeq. Wasser entspricht. Der geschmolzene Milchzucker ist farblos, durchsichtig und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In stärkerer Hitze färbt er sich gelb, und verwandelt sich zuletzt bei 150° in eine braune extractartige Masse.

Die wässerige Lösung des Milchzuckers dreht die Polarisationsebene rechts, und zwar wirken 201,9 Thle. Milchzucker ebenso stark als 164,7 Thle. Rohrzucker (Poggiale).

Der Milchzucker verbindet sich mit den Basen; Bleioxyd treibt schon bei gelinder Wärme Wasser aus ihm aus. Er absorbirt rasch 12,5 Proc. Ammoniak, wovon die Hälfte an der Luft schnell, der Rest nur sehr langsam, aber vollständig entweicht. Die Verbindungen des Milchzuckers mit Basen sind nur sehr unvollständig bekannt; sie wurden von Brendecke untersucht. Eine Auflösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 Thln. Wasser löst 7 Thle. Milchzucker schnell zu einer dicken klaren Flüssigkeit auf, woraus auf Zusatz von Weingeist Milchzucker-Kali in weifsen Flocken gefällt wird, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, stark alkalisch reagiren und leicht gelb gefärbt werden. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag enthält 12,4 Procent Kali, wonach etwa 1 Aeq. Kali auf 2 Aeq. Milchzucker vorhanden sind. Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, lässt sich der Milchzucker wieder unverändert aus dieser Verbindung darstellen. Das Natron verhält sich genau in derselben Weise gegen Milchzucker wie Kali; die Verbindung enthält 8,3 Proc. Natron, entsprechend 1 Aeq. Natron auf 2 Aeq. Milchzucker. Kalkmilch löst den Milchzucker schnell auf, durch Zusatz von Alkohol wird die Lösung getrübt, und in concentrirteren Lösungen eine zähe, weifse Masse gefällt, welche nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure 11,2 — 15,7 Proc. Kalk enthält. Eine auf ähnliche Weise dargestellte Barytverbindung enthielt 40,1 Proc. Baryt.

Der Milchzucker verbindet sich mit dem Bleioxyd, wenn seine wässerige Lösung mit Bleioxydhydrat in einer unter 50° liegenden Temperatur digerirt wird. Ein Theil des Bleioxyds löst sich auf, und in der Flüssigkeit bleibt eine unlösliche Verbindung von Bleioxyd mit Milchzucker suspendirt, welche schleimig, trocken, aber durchscheinend und graulich ist. Bei 100° wird sie unter Wasserverlust gelb. Sie enthält 63,5 Proc. Bleioxyd. Verdunstet man die Auflösung des Bleioxyds in der Milchzuckerlösung im leeren Raum, so bleibt eine gelbe, gummiartige, in Wasser wieder lösliche Masse, welche 18,1 Proc. Blei-

oxyd enthält; durch Ammoniak wird aus dieser Lösung eine unlösliche Verbindung gefällt.

Der Milchzucker absorbirt eine beträchtliche Menge trockenes Salzsäuregas und verwandelt sich damit in eine graue zusammenhängende Masse, aus welcher die Salzsäure sich auf Zusatz von Schwefelsäure unter Brausen entwickelt.

Verwandlungen des Milchzuckers. 1) Durch Säuren. Durch verdünnte Säuren, und zwar sowohl durch Mineralsäuren, als die stärkeren organischen Säuren wird der Milchzucker sehr langsam in der Kälte, rasch beim Kochen in Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ verwandelt, ohne dabei seine Zusammensetzung zu ändern. Concentrirtere Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, zersetzen den Milchzucker in gleicher Weise wie den Traubenzucker, und verwandeln ihn in braune oder schwarze Stoffe, welche man Humin, Huminsäure u. s. w. genannt hat (s. Art. Humin. Bd. III, S. 918).

Die Salpetersäure greift den Milchzucker bei gelindem Erwärmen lebhaft an und verwandelt ihn in Schleimsäure ($2HO . C_{12}H_8O_{14}$), welche sich als weifses Pulver abscheidet. Es bildet sich hierbei, durch weitergehende Oxydation, stets auch eine gewisse Menge von Oxalsäure.

Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure oxydirt den Milchzucker nicht; er löst sich auf, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine Nitroverbindung aus, welche aus kochendem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Dieser Körper explodirt, wie die aus Zucker oder Stärkemehl dargestellten ähnlichen Verbindungen beim Erhitzen über 100^0 (Vohl).

2) Durch Alkalien. Der Milchzucker wird beim Erwärmen mit Alkalien, auch bei abgehaltener Luft, sogleich gelb gefärbt, und beim Abdampfen hinterbleiben braune, bittere, in Alkohol unlösliche Massen. Die Verwandlung, welche der Milchzucker hierbei erleidet, gleicht der des Traubenzuckers; es entstehen Glucinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 628) und Melasinsäure (s. d. Art.).

3) Durch leicht reducirbare Metalloxyde. Bringt man zu einer mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzten Milchzuckerlösung Kalilauge, so fällt anfangs Kupferoxydhydrat, welches sich auf Zusatz von mehr Kali unter tief blauer Färbung wieder löst. Beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen, scheidet sich Kupferoxydul aus, während der Sauerstoff des Kupferoxyds den Milchzucker oxydirt. Die hierbei entstehenden Producte sind nicht genau bekannt; sie müssen aber von constanter Zusammensetzung seyn, da eine bestimmte Menge von Milchzucker stets die nämliche Menge von Kupferoxyd reducirt. In ähnlicher Weise reducirt der Milchzucker bei Gegenwart von Kali Quecksilberoxyd und scheidet metallisches Quecksilber ab (Becquerel). Noch leichter wird das Silberoxyd reducirt.

4) Durch Fermente. Der Milchzucker geht in der Milch durch die Einwirkung des allmälig sich verändernden Caseins in Milchsäure $C_6H_6O_6$ über, ohne mithin eine Aenderung in seiner procentischen Zusammensetzung zu erleiden. Die Milch wird hierdurch sauer, und der gelöste Käsestoff scheidet sich ab. Dieselbe Umwandlung des Milchzuckers wird durch andere Fermente, z. B. frischen Kalbsmagen bewirkt. Durch faulende Thierstoffe, wie z. B. faules Casein, wird der Milchzucker, unter gewissen nicht genau bekannten Umständen, zuerst in

Traubenzucker verwandelt, welcher hierauf in Alkohol und Kohlensäure zerfällt (s. Art. Gährung, Bd. III, S. 222). Die Gewinnung geistiger Getränke aus Milch beruht auf dieser Verwandlung (s. Art. Arsa, Bd. I, S. 493). *Stkr.*

Quantitative Bestimmung des Milchzuckers. Um die Menge des in einer Flüssigkeit gelöst enthaltenen Milchzuckers zu bestimmen, kann man in verschiedener Weise verfahren. Man verdampft die Milch, welche hierbei genau neutralisirt werden muss, unter Zusatz von Gyps, zieht das Fett aus dem Rückstand mit Aether aus, und behandelt denselben hierauf mit kochendem, verdünntem Alkohol, welcher vorzugsweise Milchzucker nebst einigen löslichen Salzen auszieht, deren Menge man zusammen durch Eindampfen und Wägen des Rückstandes ermittelt.

Genauer bestimmt man die Menge des in einer Flüssigkeit gelösten Milchzuckers nach demselben Verfahren, welches auch zur Bestimmung des Traubenzuckers angewendet wird, nämlich durch eine titrirte Kupferoxydlösung. Man löst 40 Gramme krystallisirten Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser und vermischt die Flüssigkeit mit 160 Grm. neutralem weinsauren Kali und 600 — 700 Grm. Aetznatronlauge von 1,12 specif. Gew.; die Mischung wird auf 1154,4 Cubikcentimeter bei 15^0 C. verdünnt. Ein Liter dieser Lösung enthält 34,65 Grm. Kupfervitriol, und erfordert zur Reduction 5 Gramme Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$). 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung werden mit 40 Cubikcentimeter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und so lange eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Milchzuckerlösung zugefügt, bis alles Kupfer gerade reducirt ist, was man an der Entfärbung der Flüssigkeit leicht erkennen kann. Man unterbricht nämlich das Kochen, worauf sich das gefällte Kupferoxydul schnell zu Boden setzt und die Flüssigkeit dann ihre Farbe leicht sehen lässt. Liest man die Menge der hierzu verbrauchten Milchzuckerlösung ab, so findet man dass in derselben 0,050 Grm. Milchzucker enthalten waren (Fehling). Will man in dieser Weise den Gehalt der Milch an Milchzucker ermitteln, so versetzt man sie mit einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt und verfährt mit den Molken auf die angegebene Weise.

Die oben angegebene Kupferlösung wird noch zweckmäfsiger durch eine abgewogene Menge von Milchzucker titrirt, indem man bestimmt, wie viel Milchzucker zur Reduction des Kupferoxyds in 10 Cubikcentimeter der Lösung erforderlich sind (Poggiale).

Man hat auch vorgeschlagen, den Gehalt der Milch an Milchzucker auf optischem Wege, mittelst des Soleil'schen Saccharimeters zu bestimmen.

Miloschin, ein vom verstorbenen Oberberghauptmann v. Herder aus Serbien (deshalb auch Serbian) mitgebrachtes Mineral, welches Kersten zusammengesetzt fand aus: 27,50 Kieselerde, 45,01 Thonerde, 3,61 Chromoxyd, 0,30 Kalkerde, 0,20 Talkerde und 23,30 Wasser (99,92), und hiernach die Formel $3R_2O_3 . 2SiO_3 + 9HO$ erhält. Es dürfte jedoch zweifelhaft seyn, ob der Wassergehalt richtig bestimmt wurde. Derbe, mitunter erdige Masse von indigblauer, ins Grüne ziehender Farbe. An den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Kaum von Gypshärte. Specif. Gew. = 2,13. Ist jedenfalls ein Zersetzungsproduct. *Th. S.*

Mimosengummi s. **Gummi**. Bd. III, S. 735.

Minderer's Geist i. e. **Essigsaures Ammoniak.**

Mineral. Der Begriff von Mineral lässt sich schwierig scharf begränzen. Naumann definirt ihn folgendermaafsen: Mineral ist jeder homogene, starre oder tropfbar flüssige, anorganische Körper, welcher ein unmittelbares — ohne Mitwirkung organischer Processe und ohne menschliches Zuthun entstandenes — Naturproduct ist. Die Mineralien bilden wesentlich die äufsere Kruste unseres Planeten, wie solche zwischen der Atmosphäre und dem unbekannten Innern desselben auftritt. Herkömmlicherweise werden einige, aus der Zersetzung und Umbildung vorweltlicher organischer Körper entstandene, und in der Erdkruste begrabene Massen, wie z. B. Steinkohle, Braunkohle, Bernstein, Polirschiefer, mit in das Gebiet des Mineralreiches gezogen, obwohl sie eigentlich keine Mineralien, sondern nur Fossilien sind, welches Wort man sonst, und namentlich in Deutschland, für gleichbedeutend mit Mineral zu gebrauchen pflegte. Die Frage, ob z. B. der Struvit ein Mineral sey, oder nicht, ist ein Gegenstand wissenschaftlichen Streites gewesen, und kann natürlich in verschiedenem Sinne beantwortet werden, je nachdem man den Begriff von Mineral weiter oder enger fasst. Ebenso verhält es sich mit dem Voltait. *Th. S.*

Mineralalkali i. e. **Natron** s. **Alkali.**

Mineralblau wird gewöhnlich Berlinerblau genannt, wenn es mit soviel weifsen indifferenten Substanzen wie Thon, Schwerspath, Gyps u. dergl. vermischt ist, dass es nur noch eine hellblaue Farbe besitzt. Ursprünglich wurde diese Sorte von Berlinerblau dadurch erzeugt, dass man den wässerigen Auszug von Blutkohle mit einem Ueberschuss von Alaun versetzte, um den Gehalt an kohlensaurem Alkali in schwefelsaures zu verwandeln. Die dabei niederfallende Thonerde mischte sich dem Niederschlage bei, der durch Zusatz von Eisenvitriol gebildet wurde, oder indem man sehr viel Eisen enthaltenden Zinkvitriol mit kohlensaurem Kali-haltigen Cyankalium oder Blutlaugensalz fällte. Das mit niederfallende weifse, sehr leichte Zinksalz erhält den Niederschlag sehr leicht und zart.

Bisweilen findet man jedoch auch den Namen Mineralblau statt Bergblau (s. d. Bd. I, S. 752) gebraucht, was entweder zu Pulver zerriebene Kupferlasur oder durch Fällung von salzsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erzeugtes, mit Kalk verunreinigtes Kupferoxydhydrat ist. *V.*

Mineralchamäleon s. **Mangansäure.** S. 106.

Mineralgeist i. e. **Kohlensäure.**

Mineralgelb s. **Chlorblei, sechsfach basisches.** Bd. I, S. 817.

Mineralgrün. Bisweilen wird unter diesem Namen zu Pulver zerriebener Malachit oder auch das basische Kupferoxydhydrat, verstan-

den, welches man durch Fällung von löslichen Kupferoxydsalzen mit einfach kohlensauren Alkalien und Auswaschen des Niederschlages mit heifsem Wasser erhält. Gewöhnlich aber bezeichnet man damit die Farbe, welche nach ihrem Entdecker Scheele'sches Grün genannt wird und arsenigsaures Kupferoxyd ist.

Man erhält das Scheele'sche Grün, wenn eine Auflösung von 2 Pfd. reinem, eisenfreiem Kupfervitriol in 24 Pfd. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 22 Loth arseniger Säure in 2 Pfd. gereinigter Potasche und 8 Pfd. Wasser allmälig unter fleifsigem Rühren versetzt wird. Der ausgewaschene Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein schön grünes Pulver von 1 Pfd. 13 Loth Gewicht.

Um jedoch die schönste Nüance der Farbe zu erhalten, pflegen viele Fabrikanten etwas abweichend zu verfahren. Sie pulvern die arsenige Säure sehr fein unter Wasser, setzen von diesem so viel hinzu, dass das Pulver beim Kochen vollständig gelöst wird, bringen in die Lösung den Kupfervitriol in gröfserer Menge als dem oben angegebenen Verhältniss und fällen vollständig durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali. Wird bei einem Versuch die Fällung zu gelblich, so muss mehr Kupfervitriol in der ersten Flüssigkeit gelöst werden.

Fällt man die Lösung mit kaustischem statt mit kohlensaurem Alkali, so erhält man einen viel intensiveren Niederschlag, der aber zu einer sehr festen, harten, schwer zerreiblichen Masse zusammentrocknet. Legt man diese aber einige Zeit wieder in Wasser und trocknet sie darauf an der Luft, so wird die Farbe leichter zerreiblich und besitzt die gröfstmögliche Intensität. Sie findet namentlich in der Oelmalerei und für die gefärbten Papiere Anwendung. *V.*

Mineralien, pyrognomische, s. **Pyrognomische Mineralien.**

Mineral-Indig nennt Keller[1]) die blaugefärbte Verbindung von molybdänsaurem Molybdänoxyd, welche sich bildet durch den reducirenden Einfluss von Zinn oder Zinnsalz auf frisch gefälltes gelbes Molybdänsäurehydrat. Er schlägt es als sehr schöne blaue Farbe vor, die sich namentlich zum Bedrucken gelber Zeuge mit feinen blauen Mustern eigne, indem man molybdänsaures Natron aufdruckt, die Waare durch ein stark saures Bad nimmt und dann durch Zinnsalz die Reduction bewirkt. Die blaue Verbindung soll der Formel $MoO_2 + 4MoO_3$ entsprechen. *V.*

Mineralkermes syn. mit **Antimonkermes.**

Mineralpurpur syn. mit **Goldpurpur.**

Mineralsäuren heifsen im Allgemeinen alle Säuren nichtorganischen Ursprungs, die also in mineralischen Körpern entweder fertig vorkommen, oder daraus durch Kunst dargestellt werden. Besonders bezeichnet man aber mit diesem Namen die stärkeren Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure. *Wp.*

[1]) Dingl. polyt. Journ., Bd. CXXI, S. 465; s. auch Berz. Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 355.

Mineralturpeth; *Turpethum minerale*, *Sulphas hydrargyri basicus s. flavus*, *Mercurius praecipitatus flavus*, *Mercurius vitriolatus flavus*, *Mercurius corrosivus flavus s. emeticus*, *Turbeth minéral*, *Sulfate trimercurique*; basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Formel: $3\,HgO\,.\,SO_3$.

Dieses fast ganz aufser Gebrauch gekommene Quecksilberpräparat wird auf folgende Weise dargestellt: man erhitzt 4 Unzen Quecksilber in einer Porcellanschale oder in einer Retorte mit Vorlage mit 6 Unzen englischer Schwefelsäure. Die Mischung setzt nach und nach ein weifses Pulver ab, in dem Maafse wie das Quecksilber angegriffen wird. Die Hitze wird nun so weit verstärkt, dass eine trockene Salzmasse zurückbleibt. Wenn eine Probe derselben, mit heifsem Wasser gemischt, keinen gelben Niederschlag giebt, so muss man das trockene Salz noch einmal mit etwas Schwefelsäure erhitzen. Das erkaltete Pulver wird hierauf in heifses Wasser eingetragen und ein wenig damit gekocht. Den dadurch entstehenden gelben Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ein wenig aus und lässt ihn trocknen.

Der Vorgang hierbei ist dieser: in der Kälte wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Quecksilber fast gar nicht ein, beim Erhitzen aber oxydirt sich letzteres auf Kosten derselben unter Entwickelung von schwefligsaurem Gase und es bildet sich, je nach dem Grade der Hitze und dem Verhältnisse von Metall und Säure, neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd. Ob das erstere entstanden ist, erfährt man durch die Probe mit heifsem Wasser, welches mit dem Quecksilberoxydulsalze keinen gelben Niederschlag giebt. Die Erhitzung ist in diesem Falle mit einer neuen Portion Schwefelsäure zu wiederholen.

Durch die Einwirkung von heifsem Wasser auf neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd geht eine Zersetzung desselben vor sich: basisches Salz wird als gelbes Pulver abgeschieden und freie Säure mit etwas Quecksilberoxyd bleibt in Auflösung.

Der Mineralturpeth ist ein schön citrongelbes Pulver, welches seinen Namen von der Aehnlichkeit der Farbe mit der der Turpethwurzel, vielleicht auch von der gleichen Wirkung erhalten hat. Es ist anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen widerlich metallischen Geschmack. Am Lichte färbt es sich grau. Es wird von 2000 Thln. kaltem und 600 Thln. kochendem Wasser gelöst. Beim Erhitzen zerfällt der Mineralturpeth in neutrales Salz und in Quecksilberoxyd, endlich verflüchtigt er sich ganz. *Wp.*

Mineralwasser[1]). — Man begreift unter diesem Namen im gewöhnlichen Leben allgemein diejenigen der Erdrinde entströmenden Wassermengen, welchen entweder der in ihnen gelösten mineralischen

[1]) Literatur: Osann: Darstellung der bekannten Heilquellen. — Berzelius: Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad; aus dem Schwedischen von G. Rose. — Struve: die künstlichen Mineralwasser. — Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. — Bischoff: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. — Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. — Vetter: Handbuch der Heilquellen-Lehre. — Harless: die sämmtlichen Heilquellen und Kurbäder des südlichen und mittleren Europas, Westasiens und Nordafrikas u. m. A., aufserdem eine Menge von Monographien und Brunnenschriften.

Substanzen, oder eines Gehalts an Gasen, oder einer höheren Temperatur wegen, die Fähigkeit, heilkräftige Wirkungen auf den menschlichen Organismus auszuüben, zugeschrieben wird; daher der mit Mineralwassern in diesem Sinne identische Name, Heilquellen, als welche die Mineralwasser einen besonderen Theil von hoher Bedeutung der Pharmacodynamik ausmachen[1]). Unter diesen Voraussetzungen würde die Bestimmung des Begriffs, wann ein Wasser Mineralwasser zu nennen sey, zwischen sehr relative Gränzen fallen, während im weiteren Sinne das Wasser eines jeden beliebigen Brunnens mit demselben Rechte Anspruch auf den Namen Mineralwasser hat, wie z. B. die in den auf einer Thonschicht ruhenden Mergelschichten erzeugten Bitterwasser von Saidschütz, Sedlitz, Püllna, wie die an mineralischen Substanzen so reichen Thermen von Karlsbad und die an fixen Bestandttheilen so armen Quellen von Pfäffers oder die von Loka in Schweden, oder die salzreichen Soolen von Homburg, Kisssingen, Halle oder Lüneburg. Mit demselben Rechte sind auch unsere Bäche, Flüsse, Seen, Meere etc. Mineralwasser.

Die ganze unserem Erdball zugehörende Wassermenge kann man in zwei grofse Abtheilungen bringen, atmosphärische oder meteorische und tellurische Wasser. Die ersteren sind es, welche als Wasserdünste den die feste Erdmasse umgebenden Luftkreis ausfüllen, und sich aus diesem wieder in Form von Regen, Schnee und Hagel auf die Erdoberfläche niederschlagen. — Ein Theil dieser wässerigen Niederschläge geht der Tension des Wassers zufolge wieder in Gasform in den Dunstkreis zurück, und man kann diese Hydrometeore, den hier zu besprechenden Mineralwassern gegenüber, als reine Wasser betrachten, und in diesem Falle von den darin durch Liebig nachgewiesenen Mengen von kohlensaurem Ammoniak und den von Marchand[2]) darin entdeckten Spuren von Jod und Brom abstrahiren, da in ihnen wirkliche mineralische Substanzen, als Salze der Erden und Alkalien, nicht gefunden werden, oder nur unter ganz besonderen Umständen, durch Revolutionen in den Luftschichten, Wirbelwinde etc. veranlasst, gefunden worden sind und nicht als integrirende, sondern nur als zufällige Bestandtheile betrachtet werden müssen. Der andere Theil dieser auf der Erdoberfläche niedergeschlagenen Hydrometeore dringt in die Erdoberfläche ein und durchsickert die Schichten der Erdrinde bis zu Tiefen, die abhängig sind von den geognostischen Verhältnissen. Auf ihrem Wege durch das Innere der Erdrinde lösen sie aus den Schichten, die sie hindurchsickern, mineralische Bestandtheile und treten mit diesen als Mineralwasser in Form von Quellen an den geeigneten Orten wieder zu Tage, vereinigen sich zu Bächen, Flüssen u. s. w. und werden so den Seen und Meeren zugeführt. Dass die Meteorwasser hierzu nicht nur ausreichen, sondern dass verhältnissmäfsig nur der kleinere Theil der jährlichen Niederschläge zur Versorgung der Quellen und Flüsse verbraucht wird, haben verschiedene Beobachtungen und Berechnungen erwiesen; so hat Dalton gezeigt, dass die jährlichen Niederschläge in England betragen: 4181713536000 Cubikfufs Wasser.

England ergiefst aber ins Meer, aus der Mündung der Themse

[1]) Bitterwasser. S. Bd. I. S. 800. Analyse der Mineralwasser. Bd. I. S. 345,

[2]) Comptes rendues. XXXI. p. 495.

16662412800 Cub.-Fufs Wasser, aus den Mündungen der anderen Ströme etwa achtmal soviel, so dass also von der durch Regen und Schnee der Oberfläche zugeführten Wassermenge noch etwa $^{16}/_{25}$ zur Verdunstung übrig bleiben würden, nachdem alle Quellen genährt sind. — Bischoff[1]) fand, dass das Wassergebiet eines Baches in den Umgebungen des Laacher Sees, welches 568539072 Quadratfufs umfasst, nur 0,9 Cub.-Fufs des jährlichen Niederschlags zur Speisung sämmtlicher Quellen, welche in diesen Bach fliefsen, verbraucht; so fand er aber auch, dass die Flussgebiete der Pader, der Lippe, der Raute, der Alme und der Heder zusammen wenigstens 2 Cub.-Fufs der jährlich auf diesem Gebiete niederfallenden Wassermengen verbrauchen müssten[2]).

Die in die Erdoberfläche eingedrungenen Wasser sickern vermöge ihres Bestrebens, stets die tiefsten Stellen einzunehmen, durch die porösen Gesteins- und Bodenmassen hindurch der Tiefe zu, bis sie auf undurchdringliche Schichten, Thonlager (die Bitterwasser bei Püllna) oder Urgebirgsmassen und ähnliche stofsen, die ihrem weiteren und rascheren Vordringen entgegenstehen. Nach Trebra werden auch diese, wenngleich schwieriger, durchdrungen, indem er behauptet, dass sämmtliche Gesteine, ohne Ausnahme, in den tiefsten Gruben durch ihre ganze Masse feucht seyen, und deshalb annimmt, dass alle Gesteine bis in die gröfsten Tiefen, zumal bei dem für je 32 Fufs um 1 Atmosphäre wachsenden Drucke, von Wasser, das von der oberen Erdfläche andringt, durchbrochen werden. Solche, dem rascheren Vordringen der Wasser entgegenstehende Verhältnisse bieten dann die Veranlassung zu Ansammlungen, indem die von oben durchsickernden Wasser auf den festeren Schichten entweder fortfliefsen, und mit diesen irgendwo zu Tage treten, oder bei den mannigfachen Zerspaltungen und Zerklüftungen des Inneren der Erdrinde, zumal in vorzugsweise an eigenthümlichen Quellen reichen und vulkanischen Gegenden, sich in Spalten oder Höhlen ergiefsen, die sie noch bedeutenderen Tiefen zuführen, und aus denen sie dann durch andere Spalten und Risse wieder zu Tage treten, die man sich als wirkliche oder umgekehrte zweischenklige Heber, vermöge hydrostatischen Druckes oder als einfache Abzugscanäle wirkend, denken kann. So kann man nach Bischoff (i. ob. erw. W. S. 413.) fünf Fälle der Quellenbildung unterscheiden, welche auch über die weiter unten zu besprechenden verschiedenen Temperaturen der Quellen das nöthige Licht verbreiten werden. Diese Fälle sind:

1. Quellen, welche sich aus Meteorwassern bilden, die an einem höher gelegenen Orte versinken, in gröfsere oder geringere Tiefe hinabgehen, daselbst entweder gar nicht, oder längere Zeit verweilen und an einem tiefer gelegenen Orte hydrostatisch aufsteigen.
2. Quellen, welche von Höhen herabkommen und entweder gar nicht, oder doch nur aus geringer Tiefe aufsteigen.
3. Quellen, welche von höher gelegenen Seen herrühren und an tiefer

[1]) Die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. S. 76 u. 79.

[2]) Bischoff glaubt aber überzeugt zu seyn, dass hier bedeutende unterirdische Wasseransammlungen von grofser Ausdehnung vorhanden seyen, welche von Flüssen herrühren, die sich an höher gelegenen Stellen in die Erde ergiefsen und hier wieder als Pader und andere Quellen zu Tage treten.

gelegenen Punkten entweder hydrostatisch aufsteigen, oder blofs in geneigten Canälen herabfliefsen.

4. Quellen, welche von benachbarten Flüssen herrühren und entweder einen horizontalen Lauf in einer Schicht haben, wenn das Uferland horizontal liegt, oder in verschiedenen Schichten, wenn es ansteigt.

5. Quellen, welche von unterirdischen Wasseransammlungen herrühren und entweder in horizontalen oder nur wenig geneigten Canälen fortfliefsen, oder auch in gröfsere Tiefen hinabdringen und hydrostatisch wieder aufsteigen.

Der hydrostatische Druck ist wohl in den meisten Fällen das wirksame Agens für die Ausfliefsungen der Wasser, wodurch sie entweder in den Spalten der Erdrinde gehoben, oder auf für sie undurchdringlichen Schichten zum Weiterfliefsen und endlichen Ergiefsen in niedriger gelegenen Orten veranlasst werden.

So ist jeder gewöhnliche Brunnen eine künstlich erzeugte Quelle, indem sich an diesem tiefer liegenden Punkte die in die benachbarten höher gelegenen Schichten eingedrungenen Meteorwasser sammeln; so ist jeder artesische Brunnen, durch welchen Wassermengen aus der Tiefe aufsteigen, als der kürzere Schenkel eines umgekehrten zweischenkligen Hebers zu betrachten, aus dem die Wasser durch die im längeren Schenkel befindlichen gröfseren und höher stehenden Wassermassen zum Ausfliefsen gezwungen werden. — Anders möchte es sich vielleicht mit den sogenannten intermittirenden Quellen oder Sprudeln verhalten, die nicht regelmäfsig fliefsen, sondern oftmals grofse Wassermengen mit Gasen eruptionsartig ausstofsen und dann wieder eine Zeitlang ruhig fliefsen; diese scheinen unter dem Einfluss von elastisch-flüssigen Körpern zu stehen, die sich unter starkem Drucke befinden und deren Tension durch sehr hohe Temperaturen gesteigert wird, bis sie sich mit Gewalt ausdehnen und durch Ausschleudern von Wassermengen Platz machen[1]), so z. B. beim Geyser auf Island, im kleineren Maasstabe beim Karlsbader Sprudel — vulkanische Erscheinungen, deren Heerd weit von dem Ausflusse der Quelle liegen kann[2]). Wie fern wirkend solche vulkanische Thätigkeiten seyn können, davon liefern unter anderen die aus Klingstein entspringenden Töplitzer Quellen ein seltsames Beispiel. Am Tage des denkwürdigen Erdbebens von Lissabon trübten sich diese Thermen, flossen $1\frac{1}{2}$ Stunden dunkelgelb, blieben darauf 6 — 7 Minuten lang ganz aus, und trieben dann plötzlich $\frac{1}{2}$ Stunde lang trübes, gelblich rothes Wasser in grofser Menge hervor, und sollen seitdem stärker fliefsen als zuvor[3]).

Die als Quellen oder Brunnen der Erdrinde nach ihrem Laufe durch sie hindurch entquillenden Wasser bieten gewisse allgemeine Verhältnisse dar, sowohl in physiologischer, als chemischer Beziehung, die allen gemeinsam sind, sich aber dann bei jeder einzelnen, oder gewissen Gruppen derselben in verschiedener Weise ausprägen und dadurch die Anhaltspunkte bieten, um sie in Gruppen zusammenzustellen,

1) Vergl. Krug von Nidda — die Mineralquellen Islands. Karsten's Archiv. S. 247.

2) Wie dies wenigstens bei den Karlsbader Quellen anzunehmen ist.

3) Ambrozzi, phys.-chem. Untersuchungen der warmen Quellen in und um Töplitz. 1797.

und aus solchen analogen Gruppen auf ihre Entstehungsweise schliefsen zu können.

So zeigen alle tellurischen Wasser 1) gewisse Temperaturverhältnisse, die abhängig sind von den Wärmeverhältnissen der Erdschichten, welche sie durchflossen haben; 2) besitzen alle ein höheres specifisches Gewicht als die atmosphärischen Wasser, aus denen sie entstanden; die specifischen Gewichte der einzelnen sind unter einander verschieden und abhängig von der gröfseren oder geringeren Menge fixer Substanzen, die sie gelöst enthalten und deren Art sowohl, als Menge bedingt ist durch den Charakter der Erd- oder Gesteinsarten, durch die sie ihren Lauf genommen und aus denen sie dieselben aufgelöst haben; 3) enthalten sie alle gröfsere oder geringere Mengen von Gasen, wenigstens fehlt wohl keinem eine gewisse Menge freier Kohlensäure, wenn sie aueh oftmals nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; 4) zeigen sie alle ein von dem reinen Wasser abweichendes Lichtbrechungsvermögen, und besitzen 5) je nach den in Lösung haltenden Bestandtheilen, Geschmacksverschiedenheiten, welche die Veranlassung zur Unterscheidung geworden sind von hartem und weichem Wasser, von süfsem, salzigem und saurem etc.

Quellen, sowie Brunnenwasser zeigen hinsichtlich ihrer Temperatur bedeutende Verschiedenheiten, welche zwischen wenigen Graden über 0° und über 80° R. hinaus differiren. So entspringen die kältesten Quellen in der Nähe der Schneegränze und Gletscher, wie z. B. die Temperaturen beweisen von 13 Quellen in der Nähe der Schneegränze der Tyroler Alpen, welche Ennemoser zwischen 2° und 5° R. bestimmte. Bischoff fand die Temperatur von 4 Quellen an der Gandecke des oberen Grindelwald-Gletschers = 2°,4 — 2,°7 R. Dagegen besitzt das Wasser des Geysers auf Island, der heifsesten bekannten Quelle, nach Krug v. Nidda's Beobachtungen, die einige Zeit nach einer Eruption angestellt wurden, eine Temperatur von 72° R.; nach Bunsen und Descloizeaux sogar die Temperatur von 127°,0 C. Zwischen diesen Extremen kommen alle möglichen Temperaturen vor, so haben z. B.

die Petersquelle	am Kaukasus . . .	90°, C.	nach Hermann,
Aigues-chaudes	in Frankreich . .	87°,5 C.	» Berthier,
Karlsbad	in Böhmen	73°,8 C.	» Preufs,
Baden	in Baden	67°,5 C.	» Kölreuter,
Lenk	in d. Schweiz . .	30° C.	» Ebel,
Pfäffers	» » » . .	37°,5 C.	» Capeller,
Liebenzell	in Würtenberg . .	23°,8 C.	» Sigwart,
Nenndorf	in Hessen	11°,3 C.	» Wöhler,
Porlaquelle	in Schweden . . .	7°,4 C.	» Berzelius,
Schmordai	in Russland . . .	3°,8 C.	» Blumer,

Je nach diesen Temperaturverschiedenheiten unterscheidet man: heifse und warme Quellen oder Thermen im engeren Sinne von + 30° C. und darüber,

laue Quellen zwischen + 30° C. und 20° C.,
kühle » » + 20° C. » 15° C.,
kalte » » + 15° C. » 0° C.

Die Ursache dieser verschiedenen Temperaturen findet sich in den eigenthümlichen Wärme- und Temperaturverhältnissen unseres Erdkörpers, dessen feste Kruste zweierlei Arten, wenn man so sagen kann, von Wärmeverhältnissen darbietet, die eine dieser beiden Arten erstreckt sich

auf die oberen Schichten der Erdrinde, und ist bedingt durch die mit dem Wechsel der Jahreszeiten verknüpften Temperaturwechsel der Luft, und zwar der Art, dass die jährlichen Wechsel derselben auf die Temperatur der oberen Schichten der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 63 F. und darüber einwirken, und bei 155 — 160 F. ganz verschwinden[1]), während die täglichen Temperaturwechsel nur bis zu einer Tiefe von 1′, höchstens bis zu einigen Fufsen unter günstigen Verhältnissen wahrgenommen werden.

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass in tiefen Schichten und Bohrlöchern eine Zunahme der Temperatur mit der Tiefe stattfindet, dergestalt, dass sie 1° für ungefähr jede 115 Fufs beträgt, sobald die Gränze überschritten ist, bis zu welcher die jährlichen Temperaturwechsel influiren. Betrachtet man nun die feste Erdoberfläche als den durch Erkalten erstarrten Theil einer früher feurig-flüssigen Masse, der die noch nicht erstarrten glühenden Massen umschliefst, so wird die Temperaturzunahme nach dem Inneren der Erde hin auch in dem Maafse rascher und bedeutender seyn, je mehr man sich diesen glühenden Massen nähert. Gesetzt den Fall aber, die Wärmezunahme nach dem Inneren der Erde wäre stets für jede 115 Fufs 1 Grad, so würde in einer Tiefe von 115000 F. schon eine Temperatur von 1000 Grad herrschen, nach Davy's und Daniell's Versuchen[2]) etwa die mittlere der flüssigen Lava, mithin eine Hitze, aus der sich alle die Wärmeerscheinungen, die aus dem Inneren der Erde auf die Oberfläche kommen, erklären lassen; und es liegt in dieser inneren Wärme die zweite Art der Erwärmung der Erdschichten, nämlich derjenigen, die tiefer als 160 F. liegen, begründet.

Wenngleich nun bei diesen allgemeinen Verhältnissen locale Verschiedenheiten stattfinden, wie es in vulkanischen Gegenden der Fall ist, wo der Heerd der inneren Erdwärme der Oberfläche näher gerückt ist, so kann dies der allgemeinen Annahme einer kältesten Erdschicht in einer Tiefe von circa 200 Fufs, deren Temperatur ungefähr constant 4,4° ist, keinen Abbruch thun, und diese Anordnung der Temperaturverhältnisse im Erdinneren reicht dann vollkommen aus, die verschiedenen Temperaturen der Quellen zu erklären, ohne dass man gezwungen ist, den Grund der Erwärmung von Quellen in durch grofsartige chemische Processe entwickelten Wärmemengen zu suchen[3]). Man hat zwar Beispiele, dass durch Erdbrände warme Quellen entstanden sind, wie auf dem Planitzer Stollen bei Zwickau und zu Holdenstedt bei Eisleben, doch sind diese Fälle als durch locale Zufälligkeiten herbeigeführte zu betrachten. Ebenso hat Bischoff durch seine Versuche[4]) bewiesen, dass eine Erwärmung der Quellen durch Absorption von Kohlensäure und die dadurch freiwerdende latente Wärme nicht wohl denkbar, und dass ebenfalls die Annahme Anglada's[5]), sie

[1]) Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers.
[2]) Schweigger's Journal. Bd. XXXII. 499. Journ. of Sc. Bd. XXXIII. Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXXVIII. 138.
[3]) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.
[4]) Bischoff's oben angef. W.
[5]) Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.

seyen aus elektromotorischen Einwirkungen zu erklären, nicht haltbar sey.

Es sind nun aber nicht nur die Temperaturen verschiedener Quellen verschieden, sondern die einen Quellen zeigen zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschiedene Temperaturen, so sind z. B. die Differenzen zwischen Maximum und Minimum der jährlichen Temperaturschwankungen:

bei der Meinberger Schwefelquelle	=	10⁰,19,
» dem Brunnen in Tübingen	=	9⁰,0,
» der Meinberger Quelle im Stern	=	5⁰,25,
» dem Brunnen auf den Münsterplatz in Basel	=	4⁰,32,
» » Michaelschacht der Soolquelle in Werl	=	4⁰,11,
» » Blömli's Brunnen in Basel	=	3⁰,36,
» » Lenkbrunnen in Düsseldorf	=	2⁰,68,
» » Louisenbrunnen bei Berlin	=	0⁰,24,

während andere das ganze Jahr hindurch constant ihre Temperatur behalten, und zeigen sich bei diesen auch Differenzen, so sind diese doch gegen die der nicht constanten verschwindend klein. Diese Temperaturveränderungen der Quellen stehen im Zusammenhang mit der Tiefe und der Erdoberfläche, in der sie fliefsen, mit ihrer Ergiebigkeit und dem Wärmeleitungsvermögen der Erdschichten, in denen sie fliefsen, und zwar dergestalt, dass diejenigen Quellen, deren Temperatur zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschieden ist, als denjenigen Schichten der Erdrinde angehörig zu betrachten sind, auf welche die jährlichen Temperaturwechsel der Atmosphäre noch influiren, und welche also auch diesen Einflüssen gemäfs erwärmt werden müssen. Es correspondiren daher auch bei diesen Quellen die mittleren Temperaturen derselben sehr häufig mit denen der Luft[1]), z. B.

	mittlere Q. T.	mittlere Lufttemp.[2])
für London	= 8⁰,45	= 8⁰,96.
für Edinburg	= 6⁰,66	= 6⁰,97.

Diese Quellen werden also von denjenigen Meteorwassern gebildet werden, die höchstens bis zu einer Tiefe von einigen 100 Fufsen durch die Schichten der Erde hindurchfiltriren und dann wieder zu Tage treten.

Correspondiren nun aber die Mittel der nicht constanten Temperaturen der Quellen mit den Mitteln der Lufttemperatur der Orte, an denen sie entspringen, so müssen die Temperaturen der hinsichtlich ihrer Wärme constanten Quellen höher seyn, als das jährliche Mittel der Lufttemperatur an dem Orte ihres Entspringens, und die constant temperirten Quellen zeigen wirklich eine höhere Temperatur als die Mitteltemperatur, welche sich aus den jährlichen Veränderungen der Lufttemperatur der resp. Orte ergiebt. Diejenigen Schwankungen, die bei diesen Quellen mit constanter Temperatur sich zeigen, sind um so geringer, je heifser solche Quellen sind, und bei den weniger warmen hängen sie, ebenso wie es bei denen mit constanter Temperatur der Fall ist, von der Schnelligkeit, mit der sie die oberen Schichten der Erde durchfliefsen, von der Masse, mit der sie ausströmen, und von der Wärmeleitungsfähigkeit[3]) der

[1]) Bischoff, Wärmelehre. S. 44.

[2]) Roebuch — Transactions.

[3]) Erdschichten und Gesteinsmassen, die reich an Erzgängen sind, leiten z. B. die Wärme besser als solche bei denen sie fehlen.

Erdschichten, durch die sie fliefsen, ab. — Alle diese Quellen mit constanten Temperaturverhältnissen der zuletzt besprochenen Art erhalten ihre eigenthümliche Wärme von dem Erdinneren, unabhängig von der, von aufsen der Erdrinde zugeführten Wärme. Ihre Temperatur wird daher im Allgemeinen um so höher seyn, je tiefer sie dem Schoofse der Erde entsteigen, oder besser, je näher die Wassermengen dem Heerde der vulkanischen Thätigkeit im Inneren gewesen sind[1]). Diese Quellen sind es nun ebenfalls, die mit dem Namen Thermen belegt werden, und man hat also hierunter nicht nur die obenerwähnten sogenannten heifsen und warmen Quellen über 30° C. zu verstehen, sondern der Ausdruck Thermen bezeichnet viel allgemeiner diejenigen der Erde entquellenden Wasser, die eine constante, die mittlere Lufttemperatur des resp. Ortes ihres Entspringens um ein Geringes oder Bedeutendes übersteigende Temperatur zeigen; es ist aber nicht möglich, den Begriff durch positive Zahlenwerthe zu begränzen, da die mittleren Lufttemperaturen in zwiefacher Weise auf der Erdoberfläche sich abändern[2]); einmal nehmen sie ab vom Aequator nach den Polen mit zunehmender geographischer Breite, und zweitens mit der Elevation über das Niveau des Meeres, so dass eine Quelle an dem Aequator und im Niveau des Meeres gelegen, um zu den Thermen zu gehören, eine constante Temperatur von über + 28° C. haben müsste, während am Cap Horn schon eine constante Temperatur, die nur + 0°,1 C. übersteigt, hinreicht, um eine Quelle den Thermen zurechnen zu können. So würde eine Quelle, unterm 45. Grade nördlicher Breite und im Niveau des Meeres gelegen, eine Temperatur von + 13°,7 Grad zeigen müssen, um Therme zu seyn, während auf dem St. Gotthardt unter derselben geogr. Breite, aber 4848 Fufs über dem Meere, schon eine Temperatur von — 1°,0 C. hinreichen würde. Nur unter ein und derselben Isotherme also würde es eine Temperatur geben können, die als gemeinschaftliches Minimum für alle unter dieser Linie entspringenden, den Thermen zuzuzählenden Quellen betrachtet werden könnte.

Es kommen aber auch bei den ganz constanten Thermen Temperaturveränderungen vor, die indessen nichts mit den jährlichen Temperaturwechseln gemein, sondern ihren Grund in Verhältnissen im Inneren der Erde haben, und die gewöhnlich in einer mit einer gewissen Regelmäfsigkeit fortschreitenden Ab- und Zunahme der Temperatur der Quellen im Laufe von Jahrzehnten bestehen.

Es bleibt nun noch der Fall übrig, wo Quellen im Mittel ihrer Temperatur kälter als die Mitteltemperatur der Luft an dem Orte ihres Entspringens sind, wie dies bei solchen der Fall ist, die aus Gletschereise, oder doch sonst auf hohen Bergen ihren Ursprung nehmen und an tieferen Orten zu Tage treten. Es erklärt sich dies aus demselben Princip; wie die Wärme der Thermen, bringen diese aus gröfseren Tiefen Wärmemengen mit, die die oberen periodisch erwärmten und erkälteten Erdschichten nicht zu absorbiren vermögen; so bringen die aus bedeutenden

[1]) Ueber die hier stattfindenden Ausnahmen und eintretenden Modificationen und ihre Ursachen vergl. Bischoff's oft angeführtes Werk über die Zunahme der Wärme nach dem Erdinneren.

[2]) Bischoff, Lehrbuch der chemischen Geologie.

Höhen kommenden Quellen an die tieferen Orte Kälte mit, und können durch die wärmeren Erdschichten, während ihres Laufes durch sie hindurch, nicht so weit erwärmt werden, dass ihre mittlere Temperatur der des Klimas des Ortes, an dem sie zu Tage treten, gleich kommt.

Die Vermuthung, oder vielmehr der Glaube, dass die Wärme der Thermen eine andere Species von Wärme sey, als jede durch eine beliebige andere Wärmequelle erzeugte höhere Temperatur, sowie ferner, dass die durch die Erdwärme erwärmten Wasser sich weniger rasch abkühlten, als die auf jede andere Weise erwärmten, ist durch die das Gegentheil bezeugenden Versuche von Longchamps, Steinmann, Reufs, Gmelin, Struve u. A. widerlegt worden[1]).

Gasförmige Bestandtheile. — Die kalten sowohl wie die warmen Quellen bringen eine Quantität von Gasen mit sich aus der Erde, deren Menge entweder so klein ist, dass sie dieselben bei ihrem Hervorquellen absorbirt zurückhalten und sie erst durch Kochen oder anderweitige Veränderung des auf ihnen lastenden atmosphärischen Druckes, z. B. unter dem Recipienten der Luftpumpe, entweichen lassen[2]), oder ihr Reichthum an Gasen ist so bedeutend[3]), dass sie denselben nur in beträchtlicher Tiefe, wo die oberen Wassermengen auf die unteren noch einen Druck von vielen Atmosphären ausüben, zurückzuhalten im Stande sind, und dann bei weiterem Aufsteigen, Gasmengen aus sich entweichen lassen, in dem Maafse, als der auf ihnen lastende Druck die Bedingungen zur Condensation und Absorptionsfähigkeit modificirt (vergl. Art. Absorption Bd. I.). Daraus erklärt sich z. B. die Entwicklung ganz ungeheurer Mengen von Kohlensäure aus gewissen Quellen; so betrug die einem der an Kohlensäure reichsten Säuerlinge entweichende Menge dieses Gases, zusammen mit derjenigen Menge, welche absorbirt zurückgehalten wurde, das 5,3fache Volum des Wassers (Bischoff). Eine Wassersäule von 170 F. Höhe würde schon einen hydrostatischen Druck von fast 6 Atmosphären ausüben, unter diesem Druck aber würde auch fast die ganze Menge des Gases vom Wasser absorbirt zurückgehalten werden können. Nun ist aber alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Wasser aus weit gröfseren Tiefen als 170 F. kommen, oder dass wenigstens in gröfseren Tiefen Kohlensäureströmungen von viel gröfserer Dichtigkeit in den Canälen zu den Wassern treten, in denen die letzteren aufsteigen, welche Kohlensäureströmungen bei solcher Massenhaftigkeit jedenfalls unter vulkanischem Einfluss in bedeutenden Tiefen erzeugt wurden, so dass sie, hier einen Ausweg findend, durch die aufsteigende Wassersäule hindurch entwichen[4]).

Das Mengenverhältniss der mit dem Wasser der Erde entsteigenden Kohlensäure ist bei den verschiedenen Wassern höchst verschieden, oftmals so gering, dass die Kohlensäuremenge nur hinreicht, die in dem Wasser vorhandenen kohlensauren Erden als Bicarbonate gelöst zu erhalten, oftmals

[1]) S. den Art.: Künstliche Mineralwasser.

[2]) Die meisten Brunnen-, Trink- oder süfsen Wasser, sowie die Wasser der Flüsse und Meere etc.

[3]) Die Quellen mit bedeutendem Kohlensäuregehalt, Selters, Vals, Kissingen, und viele andere.

[4]) Vergl. die Versuche Bischoff's über das Verhalten des Gases zum Wasser, beim Ausströmen eines unter mehrfachem Atmosphären-Druck befindlichen und mit Kohlensäure gesättigten Wassers; in dessen Wärmelehre des Inneren unserer Erde. S. 329.

so bedeutend, dass, wie schon vorher bemerkt, ein Druck von vielen Atmosphären erforderlich wäre, um die ganze Menge in dem Wasser zurückzuhalten[1]), und so bieten sich auch die bedeutendsten Verschiedenheiten hinsichtlich der in den Wassern unter unseren gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen absorbirt zurückgehaltenen Kohlensäuremengen dar, wie ein Blick auf die Kohlensäurebestimmungen in dem hierunter folgenden tabellarischen Verzeichnisse von Mineralwasseranalysen ergiebt. Man bezeichnet die an Kohlensäure reicheren Wasser im Allgemeinen mit dem Namen »Säuerlinge«, während dieser Begriff im engeren Sinne noch Modificationen erleidet.

Das Vorkommen solcher an Kohlensäure und kohlensaurem Natron reichen Quellen zeigt sich vorzüglich in der Nähe von vulkanischen Gegenden und Gebirgszügen, wenn auch solcher, deren Thätigkeit schon seit Jahrtausenden erloschen ist[2]), und bleibt darum wohl kein Zweifel darüber, dass die Kohlensäure das Product tiefer unterirdischer Wirksamkeit ist. Einige Beispiele für die Wahrscheinlichkeit solcher Kohlensäureentwicklung mögen hier folgen: Bischoff fand, dass sich aus geschmolzenem Basalt Kohlensäure entwickele, wenn er ohne Druck erkalte, und schloss daraus, dass sie durch sein Erkalten unter starkem Drucke darin zurückgehalten sey, übereinstimmend mit Hall[3]), welcher gezeigt hatte, dass kohlensaurer Kalk unter einem Drucke von 80 Atmosphären schmelzen könne, ohne seine Kohlensäure zu verlieren. Fänden nun noch solche Bildungen von Basalt und ähnlichen Gesteinen auf Kosten kohlensauren Kalkes und anderer Gesteine im Inneren der Erde statt, so würden daraus auch beim Erkalten, durch sich bildende Spalten, Kohlensäureentwicklungen entstehen, und er hat berechnet, dass ein Basaltkegel von 2500 Fufs Höhe, wie sie z. B. die Hohe Acht in der Eifel etwa seyn würde, bei seiner Entstehung eine Kohlensäuremenge liefern könne, die im Stande wäre, eine Gasentwicklung 837086 Jahre hindurch in einer Ergiebigkeit von 1825000 Cub.-Fufs (die Ergiebigkeit der Gasentwicklung der Quellen des Brohlthales) jährlich zu unterhalten[4]). —

Tritt zu kohlensaurem Kalke in anfangender Glühhitze, bei welcher er seine Kohlensäure noch nicht entlässt, Wasserdampf, so entweicht die Kohlensäure rasch. Struve hat diese Art der aus kohlensaurem Kalke durch Wasserdämpfe in anfangender Glühhitze ausgetriebenen Kohlensäure stets von einem geringen Gehalte an Schwefelwasserstoffgas begleitet gefunden. Die Bedingungen zu einer solchen Kohlensäure-Erzeugung im Erdinneren sind gegeben, und dass auf diese Weise Kohlensäuremengen wahrscheinlich entstehen, dafür spricht das häufige Zusammenauftreten von Kohlensäure und Wasserdämpfen, die in diesem Falle meistens von geringen Mengen Schwefelwasserstoffgas, analog der Struve'schen Bemerkung, begleitet sind, wie man dies bei den Kohlensäure-Entwicklungen auf Island und denjenigen der Vulkane am Aequator in Amerika antrifft[5]).

[1]) So betragen z. B. nach einer ungefähren Schätzung die Kohlensäureexhalationen aus den Quellen und Mofetten in den Umgebungen des Laacher Sees täglich etwa 5 Millionen Cubikfufs oder 600000 Pfund. Schweigger's Journ. Bd. LVI. 147,

[2]) Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen. S. 161.

[3]) Transaction of the Royal Society of Edinbourg. 1804.

[4]) B. Wärmelehre des Inneren der Erde. S. 323.

[5]) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. Janvier 1851.

Ferner sind saure Gase, wie Chlorwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, nicht selten Begleiter von vulkanischen Eruptionen, und auch oftmals selbstständige vulkanische Producte; ihr Vorhandenseyn im Erdinneren ist also nicht zu bezweifeln, und sie können durch Zersetzung kohlensäurereicher Fossilien möglicher Weise auch sehr wohl Kohlensäure-Entwicklungen bewirken. Jedoch sind Kohlensäure-Entwicklungen und die Quellen, aus denen Kohlensäure in die Wasser übergeht, namentlich bei den an Kohlensäure ärmeren, gewiss noch häufiger, und nicht immer durch diese grofsen Processe bedingt; so werden die obersten Erdschichten, in denen beständig durch die Zersetzung organischer Stoffe Kohlensäurebildung vor sich geht, gewiss genug dieses Gases enthalten, um diejenigen Wasser mit geringerem Gehalte an Kohlensäure, die nicht mit tieferen Gasquellen communiciren, damit zu versorgen; so bildet sich ferner, nach Struve[1]), auch auf nassem Wege Kohlensäure, wenn man Basalt, Granit oder Klingstein mit einem verhältnissmäfsigen Antheil an kohlensaurem Kalk und Wasser kocht, während andererseits sich der Kalk mit Kieselerde zu neuen Silicaten verbindet, und hält Struve diese Art der Entstehung auch in der Natur oftmals da für wahrscheinlich, wo die Kohlensäure-Entwicklungen nicht so massenhaft und darum weniger stürmisch in den Quellen auftreten. Am aller unwahrscheinlichsten ist die Annahme einer Kohlensäurebildung durch unterirdische Verbrennungen auf Kosten der Luft, da dann mit dem kohlensauren Gase zum wenigsten das vierfache Volumen an Stickgas auftreten müsste, wogegen alle Beobachtungen sprechen.

Demohngeachtet ist das Stickgas ein nicht ungewöhnlicher Begleiter und Bestandtheil der den Quellen eigenen Gase. Aber sowohl die Quantitäten dieses Gases, wie die des häufig mit dem Stickstoff gleichzeitig neben Kohlensäure auftretenden Sauerstoffs, sind im Verhältniss zu den enormen Quantitäten Kohlensäure, die durch die Quellen dem Erdinneren entführt werden, höchst gering, jedoch liegt es in der chemischen Natur des Sauerstoffs, vermöge welcher er zum Eingehen in chemische Verbindungen so sehr geneigt ist, sowie in dem Mischungsverhältniss, wonach beide, Stickstoff und Sauerstoff, die atmosphärische Luft bilden, begründet, dass er in noch geringerer Menge als der Stickstoff unter den Gasen der Quellen angetroffen wird. Beide gelangen aller Wahrscheinlichkeit nach mit den atmosphärischen Wassern, von diesen als Luft absorbirt, in das Erdinnere, auf dem Wege durch die Schichten der Erdrinde wird der Sauerstoff, von leicht oxydirbaren Stoffen — nur der Menge von kohlensauren Eisenoxydulhydrat zu gedenken —, zum gröfsten Theile oder ganz absorbirt, während der indifferente Stickstoff wieder mit den Wassern an die Erdoberfläche gelangt.

Es kommen aber auch Fälle vor, wo das Verhältniss von Sauerstoffgas und Stickstoff in den Quellen demjenigen, in welchem sie die Luft constituiren, gleich ist, so fand Bischoff[2]) in dem Mineralwasser des Fehlenbors:

in 100 Thln. — 78,9 Stickstoff und 21,1 Sauerstoff;

in dem Heppinger Mineralwasser:

in 100 Thln. — 77,778 Stickstoff und 22,222 Sauerstoff.

[1]) Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II. S. 64.

[2]) Lehrbuch der chem. und physik. Geologie.

Aufser diesen Gasen finden sich in den Wassern noch Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas, ersteres in geringer Menge und selten, doch giebt es, nach Lewis Buck, in dem Staate New-York in Nordamerika einige Quellen, die sehr reich an Kohlenwasserstoffgasen seyn sollen; so enthält ferner die Adelhaidquelle bei Heilbronn in 100 C.-Z. Wasser 4 C.-Z. von diesem Gase, und sein Vorkommen ist vielleicht verbreiteter, als man bis jetzt beobachtet hat.

Eine wichtigere Rolle unter den Gasen der Mineralwasser spielt das Schwefelwasserstoffgas, dessen Vorkommen eine eigene Gattung der Mineralwasser, die sogenannten Schwefelwasser, bedingt. Dieses Gas findet sich ungemein häufig den übrigen Gasen der Quellen beigemengt, aber wohl fast in den meisten Fällen in sehr geringen Mengen, und auch selbst da, wo seine Menge das Bereich der Spuren übersteigt, kann man den Gehalt der Wasser an diesem Gase, den anderen und namentlich der Kohlensäure gegenüber, nur als gering bezeichnen. Die an Schwefelwasserstoff reichsten Wasser zeigen kaum einen Gehalt von 0,5 Volumtheilen, und das Vorkommen dieser selbst ist selten; die meisten zeigen einen Gehalt von 0,0625 — 0,0156 Vol., wie die Wasser von Weilbach, Eilsen, Nenndorf, Schinznach u. a., ja die so berühmten Quellen von Aachen, Burtscheidt nur einen Gehalt von 0,005 bis 0,01 [1]). In den meisten Fällen ist das Schwefelwasserstoffgas der Begleiter solcher Quellen, die reich an schwefelsauren Salzen sind, und erklärt sich dann sein Entstehen aus diesen durch Einwirkung von organischen Stoffen auf sie, Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien und Zersetzung dieser durch Kohlensäure, wie Wöhler [2]) diese Entstehung in Betreff des Schwefelwasserstoffs im Nenndorfer Wasser darzulegen sucht; und so erklärt auch Bischoff bei Quellen von offenbar vulkanischem Ursprung, denen von Aachen und Burtscheidt, die von ihnen mitgeführten Schwefelwasserstoffmengen als durch die unter dem Einfluss kohlehaltiger Substanzen entstandene Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien, und die Zersetzung derselben durch Kohlensäure veranlasst. Die Schwefelwasser besitzen den dem Schwefelwasserstoff eigenen Geruch in hohem Maasse und geben dadurch ihren Gehalt an diesem Gase oftmals schon auf weite Entfernung zu erkennen; sie unterscheiden sich aber im Uebrigen, aufser durch den Gehalt an diesem Gase, wesentlich nicht von anderen Wassern, z. B. den Säuerlingen, denen sich manche, die gleichzeitig einen nicht unbedeutenden Kohlensäuregehalt besitzen, unmittelbar anreihen lassen.

Von allen Gasen, welche mit den Wassern der Quellen oder auch als Mofetten, die gewissermaafsen ebenfalls hierher gehören, dem Inneren der Erde entsteigen, ist die Kohlensäure das einzige, welches in so enormen Massen auftritt; sie ist es sehr häufig, welche den Wassern den Charakter eines Mineralwassers im engeren Sinne ertheilt, nämlich den einer Heilquelle; sie ist aber nicht nur integrirender Bestandtheil, sondern hat als solcher auch unzweifelhaft auf die Bildung und Constitution der Mineralwasser den entschiedendsten Einfluss, wie Struve dieses dargelegt und wie die durch sie gelösten Carbonate der Erden und Metalloxyde jeden Augenblick bewähren.

[1]) Bischoff, Annalen der Physik. Bd. XXXII. S. 244.

[2]) Die Schwefelwasser zu Nenndorf chemisch, physikalisch und medicinisch dargestellt von Wöhler und d'Oleire.

Feste Bestandtheile. — Wird ein Mineralwasser gekocht, so entweichen zunächst die Gase, und es tritt in vielen Fällen schon während dieses Vorganges eine Abscheidung von festen unorganischen Stoffen ein, die Abscheidung von kohlensauren Erden oder Metalloxyden und einiger anderer Verbindungen, deren Lösungsmittel die freie Kohlensäure war; tritt aber eine solche Ausscheidung fixer Stoffe hierbei nicht ein, so bleibt unter allen Umständen ein daraus gebildeter Rückstand, nach dem Verdampfen der Wasser zur Trockne.

Der Ursprung einerseits und die unorganischen Bestandtheile der Wasser andererseits bestimmen den Begriff von Mineralwassern; die festen Bestandtheile, die sie gelöst enthalten, bieten die Anhaltspunkte für die Erklärung ihrer Bildung und die Unterscheidung gewisser Gruppen, welche Gruppen durch die in ihnen vorherrschenden Salze der einen oder anderen Art, als Bittersalz, Gyps, Glaubersalz, Kochsalz, Eisencarbonate, Natroncarbonate u. s. f. charakterisirt und demgemäfs mit verschiedenen Benennungen, als Bitterwasser, Gypswasser, Glaubersalzwasser, Salzwasser, Soolen, Stahlwasser, Natronsäuerlinge u. s. f. belegt werden. Die festen Bestandtheile, welche diese Salze constituiren, sind dieselben, welche in den mannigfachsten Verbindungen die feste Erdrinde zusammensetzen, Alkalien, Erden, Metalloxyde, verbunden mit Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Chlor, Jod, Brom, Fluor u. a. m. — In der Art, wie diese Substanzen die feste Erdrinde zusammensetzen, enthalten auch die Mineralwasser dieselben, mit Rücksicht auf den Grad ihrer Verbreitung und die gröfsere oder geringere Löslichkeit der Verbindungen, in gröfseren oder geringeren relativen Mengen gelöst, so dass man sie als die wahren Repräsentanten aller der Gesteins- und Erdarten betrachten kann, durch die sie ihren Weg genommen haben, ehe sie als Quellen der Erde entsprangen: so scheinen gewisse Quellen und Mineralwasser auf das Engste mit gewissen Formationen der Erdrinde im Einklange zu stehen und ihr Vorkommen durch das Vorhandenseyn solcher Verhältnisse bedingt und mit ihnen verknüpft zu seyn, wie dieses Bischoff[1]) in Rücksicht auf die an Natron und Kohlensäure reichen Quellen in Deutschland nachzuweisen gesucht hat, deren Vorkommen nur in der Nähe von vulkanischen Gebirgszügen stattfindet, wie in der Nähe der Eifel, des Siebengebirges, des Westerwaldes, Taunus, Meifsners, der Rhön, des Fichtel- und Erzgebirges, des böhmischen Mittelgebirges und des Riesengebirges, und deren Natrongehalt von dem in diesen vulkanischen Gebirgsmassen enthaltenen Natron herrührt. — Struve[2]) war der Erste, dem der directe Nachweis der Beziehungen zwischen einem Mineralwasser und dem Boden seines Entspringens, durch seine Versuche mit dem Biliner Klingstein gelang, womit er durch Behandeln dieses Minerals nach einander mit Wasser und kohlensaurem Wasser in einem eigends dazu construirten Apparate, — womit er unter einem gewissen Drucke die physischen Vorgänge in der Natur bei der Bildung der Mineralwasser möglichst wiederzugeben im Stande war —, Resultate erhielt, die ihn zu dem Schlusse führten, »dass die Entstehung von Mineralwassern ein Lösungsprocess im grofsartigsten und eigenthümlich gestalteten Style sey,« dass die Kohlensäure bei diesen Lösungen ein sehr wirksames Agens sey, und

[1]) Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen.

[2]) Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II. S. 36 u. ff.

ihr Fehlen oder Vorhandenseyn sehr grofse Unterschiede betreffs der Reichhaltigkeit gewisser Substanzen und dadurch eine Charakterverschiedenheit sich sonst ähnlicher Wasser veranlassen könne, die in dem Verhältniss der gelösten Erden zu den leichter löslichen Salzen beruhe. Die Wasser von Marienbad und Eger z. B., bieten trotz der Verschiedenheit, die sie hinsichtlich der Verhältnisse der gelösten Erden zu den gelösten Salzen der Alkalien, sowie aller gelösten Substanzen zu den resp. lösenden Wassermengen zeigen, in Bezug auf die gelösten Natronsalze nach Struve[1]) eine merkwürdige Uebereinstimmung, indem:

100 Thle. der Natronsalze bestehen:

	in dem Kreuzbr. v. Marienbad aus:	in dem Franzensbr. v. Eger aus:
Schwefelsaurem Natron . . .	65,94	66,30.
Chlornatrium	20,67	20,69.
Kohlensaurem Natron . . .	13,38	13,00.

Die Resultate, welche Struve erhielt, waren Lösungen von Salzen in kohlensaurem Wasser, die eines Theils mit den Bestandtheilen des Klingsteins übereinstimmten, anderen Theils aber dem Biliner Sauerbrunnen congruent waren, wenn 3¾ Pfd. Klingstein unter einem Drucke von ¾ Atmosphären mit 16 Unzen kohlensäurehaltigen Wassers ausgelaugt wurden, wie die vergleichenden Analysen beider Wasser zeigen.

Namen der einzelnen festen Bestandtheile.	In 16 Unzen. Klingstein-Wasser. Grane.	In 16 Unzen. Biliner Sauerbrunnen. Grane.
Kohlensaures Natron	21,974	22,732
Chlornatrium	1,936	2,884
Schwefelsaures Kali	1,670	1,735
Schwefelsaures Natron	4,859	6,171
Kieselsäure	0,512	0,355
Kohlensaurer Kalk.	4,480	3,066
Kohlensaure Magnesia	1,126	1,196
Kohlensaurer Strontian, Phosphorsäure, Metalloxyde	sind ebenfalls als vorhanden mit Sicherheit anzunehmen.	

In derselben Weise lieferten die Mergel von Saidschütz und Püllna, den dort erzeugten Bitterwassern analoge Producte; Basalt vom Plattenberge bei Eger, Basalt von Padhora bei Marienbad, Feldspathporphyr von Töplitz lieferten Wasser, deren Bestandtheile dieselben waren, wie die, welche in den Wassern von Eger, Marienbad und Töplitz gefunden werden. Wendet man diese Erfahrungen auf die Bildung der Wasser im Inneren der Erde an, und berücksichtigt dabei noch die Mitwirkung der nach der Tiefe zunehmenden Temperatur, so kann wohl kaum ein Zweifel bleiben, welches Materials die Natur sich zur Dar-

[1]) Ita o. a. W. S. 71.

stellung der Mineralwasser bedient. Indessen spricht doch auch die Erfahrung dagegen, dass eine höhere Temperatur die Gesammtmasse fester Bestandtheile erhöhe; producirt zwar der Karlsbader Sprudel, eine der an Wasser sowohl, wie an Salzen reichsten Quellen, jährlich etwas über 25 Millionen Pfunde an trockenen Salzen, so giebt es doch auch heifse Quellen, wie die von Gastein und Pfäffers, die resp. 0,0338 Proc. und 0,0325 Proc. fester Bestandtheile, weniger als die meisten und gewöhnlichen süfsen Trinkwasser enthalten.

Höhere oder geringere Grade von Verwitterungen, Zustände von gröfserer Massenhaftigkeit oder Zertrümmerung der Gesteinsmassen, Ablagerungen in gröfserer oder geringerer Mächtigkeit von durch ihre ganze Masse hindurch gleichartigen Fossilien, als kohlensaurer Kalk, Dolomit, Gyps, Salzstöcke u. s. f., werden natürlich nicht ohne Einfluss auf die Quantität der in den Wassern gelösten Bestandtheile bleiben, da diese Fossilien schon als solche leicht, und in verhältnissmäfsig reichlicher Menge von kohlensaurem, sowie auch die letzteren schon von reinem Wasser ohne Beihülfe der Kohlensäure gelöst werden können, während andere Gebirgs- und Gesteinsarten, die aus härterem Material und unlöslichern Verbindungen bestehen, z. B. Silicate, wie die Granite, Basalte, Prophyre, Klingsteine, Thonschiefer, durch den Einfluss von Kohlensäure und Wasser eine Art der Zersetzung erleiden müssen, indem das Lösungsmittel aus ihnen eine gröfsere Menge des am leichtesten löslichen Bestandtheils, z. B. Natron, und nur eine geringe Menge des schwerer löslichen Bestandtheils, z. B. Kieselerde, auflöst, so dass in diesem Falle dann ein neues Natronsilicat ensteht. Es variiren daher die Gesammt-Mengen fester Bestandtheile auch in hohem Grade in den verschiedenen Wassern, so dass man Wasser antrifft, deren Gehalt an fixen Bestandtheilen nahe zu $= 0$ zu erachten ist; z. B. das Wasser von Loka in Schweden, nach Berzelius das reinste bekannte Wasser, enthält in 1 schwed. Kanne 0,0276 Gran fester Bestandtheile, während man anderer Seits wirkliche concentrirte Salzlösungen, wie es einige erbohrte Soolen sind, findet.

Alle unorganischen Bestandtheile, wenn sie nur in irgend einer in kohlensaurem Wasser löslichen Form aufzutreten im Stande sind, können daher als integrirende Theile eines Mineralwassers vorkommen, und es sind auch, bis auf wenige Ausnahmen, fast alle elementaren Grundstoffe, allerdings in sehr relativen Mengenverhältnissen, durch die vielfachen Analysen darin gefunden worden. — Ueber die Auffindung, Bestimmung und Zusammenstellung der einzelnen Stoffe geben die verschiedenen analytischen Methoden die bestimmten Nachweise (s. Mineralwasseranalysen, Artikel Analyse dieses Werkes, Bd. I.); jedoch kann darüber nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob sich die einzelnen Salze, so wie sie die Analyse berechnet hat, neben einander in einem Wasser befinden, oder ob die vorhandenen Stoffe zu zweien, dreien oder noch gröfserer Anzahl zu Verbindungen zusammengetreten sind, ob sich jede Base in alle vorhandenen Säuren und jede Säure in alle vorhandenen Basen theilt, und nach was für Gesetzen diese Vertheilung und Anordnung geschieht. Wird aber die Menge eines Wassers, worin eine gewisse Anzahl von Bestandtheilen gelöst ist, durch Abdampfen verringert, so treten die dadurch ausgeschiedenen Stoffe in sehr bestimmten Verbindungen auf. Haben die gelöst gewesenen, zur Trockne verdampften, verschiedenen Salze ähnliche Löslichkeitsverhältnisse im Wasser, so wird die Herstellung der Flüssigkeits-

menge, wie sie vor dem Abdampfen war, hinreichen, die frühere Art der Verbindung der Stoffe wieder herzustellen.—Besitzen aber die zur Trockenheit gebrachten Bestandtheile einer Flüssigkeit sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse, enthielt diese Flüssigkeit Bestandtheile, die an und für sich schwer und nur unter gewissen Bedingungen darin löslich sind, wie z. B. kohlensaurer Kalk, Kieselerde, kohlensaure Eisenoxydverbindungen, phosphorsaure Erdsalze u. s. w., sind bei der Verdampfung Gase, Kohlensäure, entwichen, dann ist es durch Herstellung der früheren Verhältnisse, ursprüngliche Wassermenge und Wiedervereinigung mit den Gasen, selbst wenn Compression hinzutritt, nicht möglich, die früheren gelösten Verbindungen wieder zu erzeugen, und dies ist bei den meisten, vielleicht bei allen Mineralwassern der Fall. Sowie diejenigen Mineralien, aus deren Bestandtheilen die Wasser die ihrigen entnehmen, diese nicht in einer einfachen Nebeneinanderlagerung enthalten, sondern meistens in einer mehrfachen, gegenseitigen, nach bestimmten Gesetzen erfolgten Anordnung, so kann man die Verbindungen der Bestandtheile in einem Mineralwasser sich in ähnlichen, möglichst innigen gegenseitigen Verbindungen mit einander denken, die man, wenigstens in einzelnen Gliedern, als flüssige Mineralien betrachten kann[1]).

Eine solche Ansicht scheint noch dadurch an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, dass Struve in Wassern, nach der oben angeführten Methode, aus verschiedenen Gesteinsarten dargestellt, das Verhältniss von einigen Basen zur Kieselsäure nach den Gesetzen der chemischen Proportionen geordnet fand, wie die Tabelle erweist.

Namen des Gesteins.	Erden in 16 Unz. Wasser.	Menge des Sauerstoffs der Säure.	Menge des Sauerstoffs der Base.	Verhältniss des Sauerstoffs zu dem der Säuren	zu dem der Basen.
Gneis von Bilin.	1,093 SiO_3	0,046	—		
	1,246 $CaO.CO_2$	—	0,197		
	0,143 $MgO.CO_3$	—	0,027		
			0,224	1:	5
Thonschiefer von Eger.	0,091 SiO_3	0,046	—		
	0,902 $CaO.CO_2$	—	0,152		
	0,198 $MgO.CO_2$	—	0,039		
			0,191	1:	4
Klingstein von Engelhaus.	0,694 SiO_3	0,349	—		
	1,864 $CaO.CO_2$	—	0,295		
	0,310 $MgO.CO_2$	—	0,059		
			0,354	1:	1
Basalt von Padhora.	0,685 SiO_3	0,342	—		
	2,774 $CaO.CO_2$	—	0,439		
	2,679 $MgO.CO_2$	—	0,570		
			1,009	1·	3

Hiernach sind die Resultate der Analyse nicht als das Abbild der wirk-

[1]) Struve, die künstlichen Mineralwasser. II.

lichen Constitution eines Mineralwassers anzusehen, sondern sie dienen nur dazu, die verschiedenen Bestandtheile in einer gewissen Menge Wasser kennen zu lernen und durch die Erkenntniss der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse zu Schlüssen für die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Anordnung der Bestandtheile zu Verbindungen zu führen.

Die Salze der Alkalien und Erden, Verbindungen des Eisens, Mangans, der Thonerde, Kieselerde, Phosphorsäure sind so verbreitet, dass sie auch in keinem einzigen Wasser fehlen, und darin bald als kohlensaure, vorzüglich bei den Säuerlingen, bald als Salze aller möglichen Säuren Hauptbestandtheile bilden. Wie Jod und Brom in geringer Menge die Begleiter von Chlor und mit diesem integrirende Bestandtheile grofser Salzlager sind, so finden sie sich auch in gleichem Verhältnisse in den Wassern. Dasselbe ist bezüglich der Erden mit dem Baryt und Strontian der Fall, während einzelne Körper seltener und immer nur in sehr geringen Mengen in den Wassern auftreten. Dahin gehören Verbindungen der Metalle, auf deren Anwesenheit in den Wassern man durch das Auftreten derselben in ihren Absätzen, Sintern und Tuffbildungen geleitet wurde; so wurde z. B. gefunden Arsen in den eisenhaltigen Ocherabsätzen und Sintern der Quellen von:

Alexisbad	von	Rammelsberg, Bley und Dievel.
Cannstadt	»	Walchner.
Ems	»	demselben.
Karlsbad	»	Blum und Leddin.
Liebenstein	»	Liebig.
Pyrmont	»	Walchner.
Rippoldsau	»	demselben und Will.
Schwalbach	»	demselben.
Steinach	»	demselben.
Wiesbaden	»	demselben, Figuier, Will, Fresenius.
Wildungen	»	Fischer.

Vornehmlich eisenhaltige Mineralwasser haben solchen Arsengehalt ergeben.

Silber soll nach Durocher, Malaguti und Sarzeaud[1]) im Meerwasser vorkommen, Kupfer in den Wässern von Fahlun in Schweden und im Rammelsberge bei Goslar in bedeutenden Mengen, aber spurenweise in verschiedenen Mineralquellen, als den Bitterwassern von Saidschütz in Gemeinschaft mit Zinn nach Berzelius, in den Wassern von Töplitz nach Ficinus, und nach Walchner vielleicht in allen Wassern, die Arsen enthalten; auch Blei, Antimon und Zink sind in einigen Wassern oder deren Absätzen angetroffen worden, doch gilt von ihnen, wie vom Arsenik und Kupfer, dass ihr Vorkommen im Wasser in höchst geringen Quantitäten stattfindet; das Kupfer macht hiervon eine Ausnahme, indem es sich in einigen wenigen Wassern (Grubenwassern) in solcher Menge findet, dass es durch Cementirung aus ihnen gewonnen wird. — So gehört ebenfalls das Lithion, das zuerst von Berzelius in den böhmischen Mineralwassern entdeckt wurde, zu diesen seltener, und stets in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheilen.

Neben diesen wirklichen mineralischen Stoffen finden sich nun aber in vielen, vielleicht in allen tellurischen Wassern noch gewisse andere Substanzen, die, als aus der Zersetzung organischer Stoffe hervorgegangene,

[1]) Annales de Ch. et de Phys. [3] T. XXIII. p. 129.

dem Gebiete des Organischen angehören und unter den Namen: Humus, Humussäure, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Geïnsäure, Extractivstoffe, Glairine, Bitumen u. s. w. in den Analysen verzeichnet sind. — Es ist nicht unmöglich, dass bei der Verbreitung der bituminösen Gesteine aus diesen organische Stoffe (Bitumen) schon in gröfseren Tiefen aufgenommen werden, zumeist werden sie aber ihren Ursprung, und namentlich gilt dies von den Humus- und Quellsäuren, Extractivstoffen etc., aus den obersten Erdschichten ableiten, in denen diese Stoffe durch Verwesung entstehen[1]), oder sie erzeugen sich erst in den Wassern an der dem Lichte zugewandten Oberfläche der Erde durch lebendige Processe aus unbekannten Keimen, wie die mikroskopischen Thier- und Pflanzenbildungen, *Navicula, Galionella, Theiothermine, Glairine* u. s. f. Der Gehalt an solchen Stoffen ist für den eigentlichen Charakter eines Mineralwassers in keinem Falle entscheidend, obgleich er in einigen Fällen für die einen oder anderen Bestandtheile bei längerer Einwirkung wohl von Einfluss seyn kann (Schwefelwasser). So findet Berzelius[2]) in der Gegenwart der Quellsäure einen Grund für die geringere Oxydationsfähigkeit und Abscheidung der Eisenoxydulsalze, weil jene gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitze als diese.

Vetter (in seinem Handbuch der Heilquellenlehre) spricht sich über diese Stoffe so aus: »Es ist kein Grund da, die Möglichkeit, dass »solche Bestandtheile ebenfalls aus den tieferen Quellbecken heraufge- »führt werden, ganz zu verläugnen; sehen wir doch die Fische des Zirk- »nitzer Sees aus dessen unterirdischen Zuströmungen mit zu Tage kom- »men und, was noch mehr ist, die wasserspeienden Vulkane Central- »Amerikas den *Pimelodes cyclopum*, einen kleinen Wels, unfehlbar aus »grofsen Tiefen auswerfen. — Jene Bestandtheile sind offenbar nicht »als der chemischen Natur eigenthümlich zu betrachten; sie haben einen »gewissen Wirkungscharakter, der seine Bedeutung nur in gewissen Fäl- »len findet.«

In dem angefügten tabellarischen Verzeichniss von Analysen sind diese Stoffe, unter welchen Namen sie auch in den Analysen verzeichnet waren, unter die gemeinschaftliche Rubrik: »Organische Substanzen« gebracht.

In Bezug auf das Vorkommen aller fixen und mineralischen Substanzen in den Wassern ist noch zu bemerken, dass sowohl das Verhältniss ihrer Gesammtmenge zu der sie lösenden Wassermenge, bei ein und demselben Wasser nicht immer constant ist, als auch das Verhältniss der einzelnen Stoffe oftmals durch ein Plus oder Minus des einen oder anderen, oder ein gänzliches Fehlen des einen oder anderen in geringer Menge vorkommenden Stoffes zu verschiedenen Zeiten ein schwankendes ist, wie solche Schwankungen z. B. den böhmischen und schlesischen Wassern eigen sind.

Durch das Vorwalten gewisser, sowohl gasförmiger als fester Bestandtheile erhalten die verschiedenen Wasser gewisse charakteristische Eigenthümlichkeiten, nach welchen sich sowohl die Weise ihrer Anwendung als Heilquellen richtet, als diese Eigenthümlichkeiten auch benutzt werden, um sie danach in gewisse Gruppen zu theilen, die sich allerdings nicht scharf begränzen lassen, indem oftmals die Wasser einer Eigen-

[1]) Berzelius, Jahresbericht. 1842 und 1843.

[2]) Analyse der Porla-Quelle in Schweden.

Mineralturpeth; *Turpethum minerale*, *Sulphas hydrargyri basicus s. flavus*, *Mercurius praecipitatus flavus*, *Mercurius vitriolatus flavus*, *Mercurius corrosivus flavus s. emeticus*, *Turbeth minéral*, *Sulfate trimercurique*; basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Formel: $3HgO . SO_3$.

Dieses fast ganz aufser Gebrauch gekommene Quecksilberpräparat wird auf folgende Weise dargestellt: man erhitzt 4 Unzen Quecksilber in einer Porcellanschale oder in einer Retorte mit Vorlage mit 6 Unzen englischer Schwefelsäure. Die Mischung setzt nach und nach ein weifses Pulver ab, in dem Maafse wie das Quecksilber angegriffen wird. Die Hitze wird nun so weit verstärkt, dass eine trockene Salzmasse zurückbleibt. Wenn eine Probe derselben, mit heifsem Wasser gemischt, keinen gelben Niederschlag giebt, so muss man das trockene Salz noch einmal mit etwas Schwefelsäure erhitzen. Das erkaltete Pulver wird hierauf in heifses Wasser eingetragen und ein wenig damit gekocht. Den dadurch entstehenden gelben Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ein wenig aus und lässt ihn trocknen.

Der Vorgang hierbei ist dieser: in der Kälte wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Quecksilber fast gar nicht ein, beim Erhitzen aber oxydirt sich letzteres auf Kosten derselben unter Entwickelung von schwefligsaurem Gase und es bildet sich, je nach dem Grade der Hitze und dem Verhältnisse von Metall und Säure, neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd. Ob das erstere entstanden ist, erfährt man durch die Probe mit heifsem Wasser, welches mit dem Quecksilberoxydulsalze keinen gelben Niederschlag giebt. Die Erhitzung ist in diesem Falle mit einer neuen Portion Schwefelsäure zu wiederholen.

Durch die Einwirkung von heifsem Wasser auf neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd geht eine Zersetzung desselben vor sich: basisches Salz wird als gelbes Pulver abgeschieden und freie Säure mit etwas Quecksilberoxyd bleibt in Auflösung.

Der Mineralturpeth ist ein schön citrongelbes Pulver, welches seinen Namen von der Aehnlichkeit der Farbe mit der der Turpethwurzel, vielleicht auch von der gleichen Wirkung erhalten hat. Es ist anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen widerlich metallischen Geschmack. Am Lichte färbt es sich grau. Es wird von 2000 Thln. kaltem und 600 Thln. kochendem Wasser gelöst. Beim Erhitzen zerfällt der Mineralturpeth in neutrales Salz und in Quecksilberoxyd, endlich verflüchtigt er sich ganz. *Wp.*

Mineralwasser[1]). — Man begreift unter diesem Namen im gewöhnlichen Leben allgemein diejenigen der Erdrinde entströmenden Wassermengen, welchen entweder der in ihnen gelösten mineralischen

[1]) Literatur: Osann: Darstellung der bekannten Heilquellen. — Berzelius: Untersuchung der Mineralwasser von Karlsbad; aus dem Schwedischen von G. Rose. — Struve: die künstlichen Mineralwasser. — Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs. — Bischoff: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. — Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. — Vetter: Handbuch der Heilquellen-Lehre. — Harless: die sämmtlichen Heilquellen und Kurbäder des südlichen und mittleren Europas, Westasiens und Nordafrikas u. m. A., aufserdem eine Menge von Monographien und Brunnenschriften.

Substanzen, oder eines Gehalts an Gasen, oder einer höheren Temperatur wegen, die Fähigkeit, heilkräftige Wirkungen auf den menschlichen Organismus auszuüben, zugeschrieben wird; daher der mit Mineralwassern in diesem Sinne identische Name, Heilquellen, als welche die Mineralwasser einen besonderen Theil von hoher Bedeutung der Pharmacodynamik ausmachen[1]). Unter diesen Voraussetzungen würde die Bestimmung des Begriffs, wann ein Wasser Mineralwasser zu nennen sey, zwischen sehr relative Gränzen fallen, während im weiteren Sinne das Wasser eines jeden beliebigen Brunnens mit demselben Rechte Anspruch auf den Namen Mineralwasser hat, wie z. B. die in den auf einer Thonschicht ruhenden Mergelschichten erzeugten Bitterwasser von Saidschütz, Sedlitz, Püllna, wie die an mineralischen Substanzen so reichen Thermen von Karlsbad und die an fixen Bestandtheilen so armen Quellen von Pfäffers oder die von Loka in Schweden, oder die salzreichen Soolen von Homburg, Kisssingen, Halle oder Lüneburg. Mit demselben Rechte sind auch unsere Bäche, Flüsse, Seen, Meere etc. Mineralwasser.

Die ganze unserem Erdball zugehörende Wassermenge kann man in zwei grofse Abtheilungen bringen, atmosphärische oder meteorische und tellurische Wasser. Die ersteren sind es, welche als Wasserdünste den die feste Erdmasse umgebenden Luftkreis ausfüllen, und sich aus diesem wieder in Form von Regen, Schnee und Hagel auf die Erdoberfläche niederschlagen. — Ein Theil dieser wässerigen Niederschläge geht der Tension des Wassers zufolge wieder in Gasform in den Dunstkreis zurück, und man kann diese Hydrometeore, den hier zu besprechenden Mineralwassern gegenüber, als reine Wasser betrachten, und in diesem Falle von den darin durch Liebig nachgewiesenen Mengen von kohlensaurem Ammoniak und den von Marchand[2]) darin entdeckten Spuren von Jod und Brom abstrahiren, da in ihnen wirkliche mineralische Substanzen, als Salze der Erden und Alkalien, nicht gefunden werden, oder nur unter ganz besonderen Umständen, durch Revolutionen in den Luftschichten, Wirbelwinde etc. veranlasst, gefunden worden sind und nicht als integrirende, sondern nur als zufällige Bestandtheile betrachtet werden müssen. Der andere Theil dieser auf der Erdoberfläche niedergeschlagenen Hydrometeore dringt in die Erdoberfläche ein und durchsickert die Schichten der Erdrinde bis zu Tiefen, die abhängig sind von den geognostischen Verhältnissen. Auf ihrem Wege durch das Innere der Erdrinde lösen sie aus den Schichten, die sie hindurchsickern, mineralische Bestandtheile und treten mit diesen als Mineralwasser in Form von Quellen an den geeigneten Orten wieder zu Tage, vereinigen sich zu Bächen, Flüssen u. s. w. und werden so den Seen und Meeren zugeführt. Dass die Meteorwasser hierzu nicht nur ausreichen, sondern dass verhältnissmäfsig nur der kleinere Theil der jährlichen Niederschläge zur Versorgung der Quellen und Flüsse verbraucht wird, haben verschiedene Beobachtungen und Berechnungen erwiesen; so hat Dalton gezeigt, dass die jährlichen Niederschläge in England betragen: 4181713536000 Cubikfufs Wasser.

England ergiefst aber ins Meer, aus der Mündung der Themse

[1]) Bitterwasser. S. Bd. I. S. 800. Analyse der Mineralwasser. Bd. I. S. 345.
[2]) Comptes rendues. XXXI. p. 495.

16662412800 Cub.-Fufs Wasser, aus den Mündungen der anderen Ströme etwa achtmal soviel, so dass also von der durch Regen und Schnee der Oberfläche zugeführten Wassermenge noch etwa $^{16}/_{25}$ zur Verdunstung übrig bleiben würden, nachdem alle Quellen genährt sind. — Bischoff[1]) fand, dass das Wassergebiet eines Baches in den Umgebungen des Laacher Sees, welches 568539072 Quadratfufs umfasst, nur 0,9 Cub.-Fufs des jährlichen Niederschlags zur Speisung sämmtlicher Quellen, welche in diesen Bach fliefsen, verbraucht; so fand er aber auch, dass die Flussgebiete der Pader, der Lippe, der Raute, der Alme und der Heder zusammen wenigstens 2 Cub.-Fufs der jährlich auf diesem Gebiete niederfallenden Wassermengen verbrauchen müssten[2]).

Die in die Erdoberfläche eingedrungenen Wasser sickern vermöge ihres Bestrebens, stets die tiefsten Stellen einzunehmen, durch die porösen Gesteins- und Bodenmassen hindurch der Tiefe zu, bis sie auf undurchdringliche Schichten, Thonlager (die Bitterwasser bei Püllna) oder Urgebirgsmassen und ähnliche stofsen, die ihrem weiteren und rascheren Vordringen entgegenstehen. Nach Trebra werden auch diese, wenngleich schwieriger, durchdrungen, indem er behauptet, dass sämmtliche Gesteine, ohne Ausnahme, in den tiefsten Gruben durch ihre ganze Masse feucht seyen, und deshalb annimmt, dass alle Gesteine bis in die gröfsten Tiefen, zumal bei dem für je 32 Fufs um 1 Atmosphäre wachsenden Drucke, von Wasser, das von der oberen Erdfläche andringt, durchbrochen werden. Solche, dem rascheren Vordringen der Wasser entgegenstehende Verhältnisse bieten dann die Veranlassung zu Ansammlungen, indem die von oben durchsickernden Wasser auf den festeren Schichten entweder fortfliefsen, und mit diesen irgendwo zu Tage treten, oder bei den mannigfachen Zerspaltungen und Zerklüftungen des Inneren der Erdrinde, zumal in vorzugsweise an eigenthümlichen Quellen reichen und vulkanischen Gegenden, sich in Spalten oder Höhlen ergiefsen, die sie noch bedeutenderen Tiefen zuführen, und aus denen sie dann durch andere Spalten und Risse wieder zu Tage treten, die man sich als wirkliche oder umgekehrte zweischenklige Heber, vermöge hydrostatischen Druckes oder als einfache Abzugscanäle wirkend, denken kann. So kann man nach Bischoff (i. ob. erw. W. S. 413.) fünf Fälle der Quellenbildung unterscheiden, welche auch über die weiter unten zu besprechenden verschiedenen Temperaturen der Quellen das nöthige Licht verbreiten werden. Diese Fälle sind:

1. Quellen, welche sich aus Meteorwassern bilden, die an einem höher gelegenen Orte versinken, in gröfsere oder geringere Tiefe hinabgehen, daselbst entweder gar nicht, oder längere Zeit verweilen und an einem tiefer gelegenen Orte hydrostatisch aufsteigen.
2. Quellen, welche von Höhen herabkommen und entweder gar nicht, oder doch nur aus geringer Tiefe aufsteigen.
3. Quellen, welche von höher gelegenen Seen herrühren und an tiefer

[1]) Die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers. S. 76 u. 79.

[2]) Bischoff glaubt aber überzeugt zu seyn, dass hier bedeutende unterirdische Wasseransammlungen von grofser Ausdehnung vorhanden seyen, welche von Flüssen herrühren, die sich an höher gelegenen Stellen in die Erde ergiefsen und hier wieder als Pader und andere Quellen zu Tage treten.

gelegenen Punkten entweder hydrostatisch aufsteigen, oder blofs in geneigten Canälen herabfliefsen.

4. Quellen, welche von benachbarten Flüssen herrühren und entweder einen horizontalen Lauf in einer Schicht haben, wenn das Uferland horizontal liegt, oder in verschiedenen Schichten, wenn es ansteigt.
5. Quellen, welche von unterirdischen Wasseransammlungen herrühren und entweder in horizontalen oder nur wenig geneigten Canälen fortfliefsen, oder auch in gröfsere Tiefen hinabdringen und hydrostatisch wieder aufsteigen.

Der hydrostatische Druck ist wohl in den meisten Fällen das wirksame Agens für die Ausfliefsungen der Wasser, wodurch sie entweder in den Spalten der Erdrinde gehoben, oder auf für sie undurchdringlichen Schichten zum Weiterfliefsen und endlichen Ergiefsen in niedriger gelegenen Orten veranlasst werden.

So ist jeder gewöhnliche Brunnen eine künstlich erzeugte Quelle, indem sich an diesem tiefer liegenden Punkte die in die benachbarten höher gelegenen Schichten eingedrungenen Meteorwasser sammeln; so ist jeder artesische Brunnen, durch welchen Wassermengen aus der Tiefe aufsteigen, als der kürzere Schenkel eines umgekehrten zweischenkligen Hebers zu betrachten, aus dem die Wasser durch die im längeren Schenkel befindlichen gröfseren und höher stehenden Wassermassen zum Ausfliefsen gezwungen werden. — Anders möchte es sich vielleicht mit den sogenannten intermittirenden Quellen oder Sprudeln verhalten, die nicht regelmäfsig fliefsen, sondern oftmals grofse Wassermengen mit Gasen eruptionsartig ausstofsen und dann wieder eine Zeitlang ruhig fliefsen; diese scheinen unter dem Einfluss von elastisch-flüssigen Körpern zu stehen, die sich unter starkem Drucke befinden und deren Tension durch sehr hohe Temperaturen gesteigert wird, bis sie sich mit Gewalt ausdehnen und durch Ausschleudern von Wassermengen Platz machen[1]), so z. B. beim Geyser auf Island, im kleineren Maasstabe beim Karlsbader Sprudel — vulkanische Erscheinungen, deren Heerd weit von dem Ausflusse der Quelle liegen kann[2]). Wie fern wirkend solche vulkanische Thätigkeiten seyn können, davon liefern unter anderen die aus Klingstein entspringenden Töplitzer Quellen ein seltsames Beispiel. Am Tage des denkwürdigen Erdbebens von Lissabon trübten sich diese Thermen, flossen $1\frac{1}{2}$ Stunden dunkelgelb, blieben darauf 6 — 7 Minuten lang ganz aus, und trieben dann plötzlich $\frac{1}{2}$ Stunde lang trübes, gelblich rothes Wasser in grofser Menge hervor, und sollen seitdem stärker fliefsen als zuvor[3]).

Die als Quellen oder Brunnen der Erdrinde nach ihrem Laufe durch sie hindurch entquillenden Wasser bieten gewisse allgemeine Verhältnisse dar, sowohl in physiologischer, als chemischer Beziehung, die allen gemeinsam sind, sich aber dann bei jeder einzelnen, oder gewissen Gruppen derselben in verschiedener Weise ausprägen und dadurch die Anhaltspunkte bieten, um sie in Gruppen zusammenzustellen,

[1]) Vergl. Krug von Nidda — die Mineralquellen Islands. Karsten's Archiv. S. 247.

[2]) Wie dies wenigstens bei den Karlsbader Quellen anzunehmen ist.

[3]) Ambrozzi, phys.-chem. Untersuchungen der warmen Quellen in und um Töplitz. 1797.

und aus solchen analogen Gruppen auf ihre Entstehungsweise schliefsen zu können.

So zeigen alle tellurischen Wasser 1) gewisse Temperaturverhältnisse, die abhängig sind von den Wärmeverhältnissen der Erdschichten, welche sie durchflossen haben; 2) besitzen alle ein höheres specifisches Gewicht als die atmosphärischen Wasser, aus denen sie entstanden; die specifischen Gewichte der einzelnen sind unter einander verschieden und abhängig von der gröfseren oder geringeren Menge fixer Substanzen, die sie gelöst enthalten und deren Art sowohl, als Menge bedingt ist durch den Charakter der Erd- oder Gesteinsarten, durch die sie ihren Lauf genommen und aus denen sie dieselben aufgelöst haben; 3) enthalten sie alle gröfsere oder geringere Mengen von Gasen, wenigstens fehlt wohl keinem eine gewisse Menge freier Kohlensäure, wenn sie auch oftmals nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; 4) zeigen sie alle ein von dem reinen Wasser abweichendes Lichtbrechungsvermögen, und besitzen 5) je nach den in Lösung haltenden Bestandtheilen, Geschmacksverschiedenheiten, welche die Veranlassung zur Unterscheidung geworden sind von hartem und weichem Wasser, von süfsem, salzigem und saurem etc.

Quellen, sowie Brunnenwasser zeigen hinsichtlich ihrer Temperatur bedeutende Verschiedenheiten, welche zwischen wenigen Graden über 0° und über 80° R. hinaus differiren. So entspringen die kältesten Quellen in der Nähe der Schneegränze und Gletscher, wie z. B. die Temperaturen beweisen von 13 Quellen in der Nähe der Schneegränze der Tyroler Alpen, welche Ennemoser zwischen 2° und 5° R. bestimmte. Bischoff fand die Temperatur von 4 Quellen an der Gandecke des oberen Grindelwald-Gletschers = 2°,4 — 2,°7 R. Dagegen besitzt das Wasser des Geysers auf Island, der heifsesten bekannten Quelle, nach Krug v. Nidda's Beobachtungen, die einige Zeit nach einer Eruption angestellt wurden, eine Temperatur von 72° R.; nach Bunsen und Descloizeaux sogar die Temperatur von 127°,0 C. Zwischen diesen Extremen kommen alle möglichen Temperaturen vor, so haben z. B.

die Petersquelle	am Kaukasus . . .	90°, C.	nach Hermann,
Aigues-chaudes	in Frankreich . .	87°,5 C.	» Berthier,
Karlsbad	in Böhmen	73°,8 C.	» Preufs,
Baden	in Baden	67°,5 C.	» Kölreuter,
Lenk	in d. Schweiz . .	30° C.	» Ebel,
Pfäffers	» » » . .	37°,5 C.	» Capeller,
Liebenzell	in Würtenberg . .	23°,8 C.	» Sigwart,
Nenndorf	in Hessen	11°,3 C.	» Wöhler,
Porlaquelle	in Schweden . . .	7°,4 C.	» Berzelius,
Schmordai	in Russland . . .	3°,8 C.	» Blumer,

Je nach diesen Temperaturverschiedenheiten unterscheidet man: heifse und warme Quellen oder Thermen im engeren Sinne von + 30° C. und darüber,

laue Quellen zwischen + 30° C. und 20° C.,
kühle » » + 20° C. » 15° C.,
kalte » » + 15° C. » 0° C.

Die Ursache dieser verschiedenen Temperaturen findet sich in den eigenthümlichen Wärme- und Temperaturverhältnissen unseres Erdkörpers, dessen feste Kruste zweierlei Arten, wenn man so sagen kann, von Wärmeverhältnissen darbietet, die eine dieser beiden Arten erstreckt sich

auf die oberen Schichten der Erdrinde, und ist bedingt durch die mit dem Wechsel der Jahreszeiten verknüpften Temperaturwechsel der Luft, und zwar der Art, dass die jährlichen Wechsel derselben auf die Temperatur der oberen Schichten der Erdrinde bis zu einer Tiefe von 63 F. und darüber einwirken, und bei 155 — 160 F. ganz verschwinden[1]), während die täglichen Temperaturwechsel nur bis zu einer Tiefe von 1′, höchstens bis zu einigen Fufsen unter günstigen Verhältnissen wahrgenommen werden.

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass in tiefen Schichten und Bohrlöchern eine Zunahme der Temperatur mit der Tiefe stattfindet, dergestalt, dass sie 1° für ungefähr jede 115 Fufs beträgt, sobald die Gränze überschritten ist, bis zu welcher die jährlichen Temperaturwechsel influiren. Betrachtet man nun die feste Erdoberfläche als den durch Erkalten erstarrten Theil einer früher feurig-flüssigen Masse, der die noch nicht erstarrten glühenden Massen umschliefst, so wird die Temperaturzunahme nach dem Inneren der Erde hin auch in dem Maafse rascher und bedeutender seyn, je mehr man sich diesen glühenden Massen nähert. Gesetzt den Fall aber, die Wärmezunahme nach dem Inneren der Erde wäre stets für jede 115 Fufs 1 Grad, so würde in einer Tiefe von 115000 F. schon eine Temperatur von 1000 Grad herrschen, nach Davy's und Daniell's Versuchen[2]) etwa die mittlere der flüssigen Lava, mithin eine Hitze, aus der sich alle die Wärmeerscheinungen, die aus dem Inneren der Erde auf die Oberfläche kommen, erklären lassen; und es liegt in dieser inneren Wärme die zweite Art der Erwärmung der Erdschichten, nämlich derjenigen, die tiefer als 160 F. liegen, begründet.

Wenngleich nun bei diesen allgemeinen Verhältnissen locale Verschiedenheiten stattfinden, wie es in vulkanischen Gegenden der Fall ist, wo der Heerd der inneren Erdwärme der Oberfläche näher gerückt ist, so kann dies der allgemeinen Annahme einer kältesten Erdschicht in einer Tiefe von circa 200 Fufs, deren Temperatur ungefähr constant 4,4° ist, keinen Abbruch thun, und diese Anordnung der Temperaturverhältnisse im Erdinneren reicht dann vollkommen aus, die verschiedenen Temperaturen der Quellen zu erklären, ohne dass man gezwungen ist, den Grund der Erwärmung von Quellen in durch grofsartige chemische Processe entwickelten Wärmemengen zu suchen[3]). Man hat zwar Beispiele, dass durch Erdbrände warme Quellen entstanden sind, wie auf dem Planitzer Stollen bei Zwickau und zu Holdenstedt bei Eisleben, doch sind diese Fälle als durch locale Zufälligkeiten herbeigeführte zu betrachten. Ebenso hat Bischoff durch seine Versuche[4]) bewiesen, dass eine Erwärmung der Quellen durch Absorption von Kohlensäure und die dadurch freiwerdende latente Wärme nicht wohl denkbar, und dass ebenfalls die Annahme Anglada's[5]), sie

[1]) Bischoff, die Wärmelehre des Inneren unseres Erdkörpers.
[2]) Schweigger's Journal. Bd. XXXII. 499. Journ. of Sc. Bd. XXXIII. Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXXVIII. 138.
[3]) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.
[4]) Bischoff's oben angef. W.
[5]) Annales de Chim. et de Phys. Bd. XXIV.

seyen aus elektromotorischen Einwirkungen zu erklären, nicht haltbar sey.

Es sind nun aber nicht nur die Temperaturen verschiedener Quellen verschieden, sondern die einen Quellen zeigen zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschiedene Temperaturen, so sind z. B. die Differenzen zwischen Maximum und Minimum der jährlichen Temperaturschwankungen:

bei der Meinberger Schwefelquelle	=	10°,19,
» dem Brunnen in Tübingen	=	9°,0,
» der Meinberger Quelle im Stern	=	5°,25,
» dem Brunnen auf den Münsterplatz in Basel	=	4°,32,
» » Michaelschacht der Soolquelle in Werl	=	4°,11,
» » Blömli's Brunnen in Basel	=	3°,36,
» » Lenkbrunnen in Düsseldorf	=	2°,68,
» » Louisenbrunnen bei Berlin	=	0°,24,

während andere das ganze Jahr hindurch constant ihre Temperatur behalten, und zeigen sich bei diesen auch Differenzen, so sind diese doch gegen die der nicht constanten verschwindend klein. Diese Temperaturveränderungen der Quellen stehen im Zusammenhang mit der Tiefe und der Erdoberfläche, in der sie fliefsen, mit ihrer Ergiebigkeit und dem Wärmeleitungsvermögen der Erdschichten, in denen sie fliefsen, und zwar dergestalt, dass diejenigen Quellen, deren Temperatur zu verschiedenen Zeiten des Jahres verschieden ist, als denjenigen Schichten der Erdrinde angehörig zu betrachten sind, auf welche die jährlichen Temperaturwechsel der Atmosphäre noch influiren, und welche also auch diesen Einflüssen gemäfs erwärmt werden müssen. Es correspondiren daher auch bei diesen Quellen die mittleren Temperaturen derselben sehr häufig mit denen der Luft[1]), z. B.

	mittlere Q. T.	mittlere Lufttemp.[2])
für London	= 8°,45	= 8°,96.
für Edinburg	= 6°,66	= 6°,97.

Diese Quellen werden also von denjenigen Meteorwassern gebildet werden, die höchstens bis zu einer Tiefe von einigen 100 Fufsen durch die Schichten der Erde hindurchfiltriren und dann wieder zu Tage treten.

Correspondiren nun aber die Mittel der nicht constanten Temperaturen der Quellen mit den Mitteln der Lufttemperatur der Orte, an denen sie entspringen, so müssen die Temperaturen der hinsichtlich ihrer Wärme constanten Quellen höher seyn, als das jährliche Mittel der Lufttemperatur an dem Orte ihres Entspringens, und die constant temperirten Quellen zeigen wirklich eine höhere Temperatur als die Mitteltemperatur, welche sich aus den jährlichen Veränderungen der Lufttemperatur der resp. Orte ergiebt. Diejenigen Schwankungen, die bei diesen Quellen mit constanter Temperatur sich zeigen, sind um so geringer, je heifser solche Quellen sind, und bei den weniger warmen hängen sie, ebenso wie es bei denen mit constanter Temperatur der Fall ist, von der Schnelligkeit, mit der sie die oberen Schichten der Erde durchfliefsen, von der Masse, mit der sie ausströmen, und von der Wärmeleitungsfähigkeit[3]) der

[1]) Bischoff, Wärmelehre. S. 44.

[2]) Roebuch — Transactions.

[3]) Erdschichten und Gesteinsmassen, die reich an Erzgängen sind, leiten z. B. die Wärme besser als solche bei denen sie fehlen.

Erdschichten, durch die sie fliefsen, ab. — Alle diese Quellen mit constanten Temperaturverhältnissen der zuletzt besprochenen Art erhalten ihre eigenthümliche Wärme von dem Erdinneren, unabhängig von der, von aufsen der Erdrinde zugeführten Wärme. Ihre Temperatur wird daher im Allgemeinen um so höher seyn, je tiefer sie dem Schoofse der Erde entsteigen, oder besser, je näher die Wassermengen dem Heerde der vulkanischen Thätigkeit im Inneren gewesen sind[1]). Diese Quellen sind es nun ebenfalls, die mit dem Namen Thermen belegt werden, und man hat also hierunter nicht nur die obenerwähnten sogenannten heifsen und warmen Quellen über 30° C. zu verstehen, sondern der Ausdruck Thermen bezeichnet viel allgemeiner diejenigen der Erde entquellenden Wasser, die eine constante, die mittlere Lufttemperatur des resp. Ortes ihres Entspringens um ein Geringes oder Bedeutendes übersteigende Temperatur zeigen; es ist aber nicht möglich, den Begriff durch positive Zahlenwerthe zu begränzen, da die mittleren Lufttemperaturen in zwiefacher Weise auf der Erdoberfläche sich abändern[2]); einmal nehmen sie ab vom Aequator nach den Polen mit zunehmender geographischer Breite, und zweitens mit der Elevation über das Niveau des Meeres, so dass eine Quelle an dem Aequator und im Niveau des Meeres gelegen, um zu den Thermen zu gehören, eine constante Temperatur von über + 28° C. haben müsste, während am Cap Horn schon eine constante Temperatur, die nur + 0°,1 C. übersteigt, hinreicht, um eine Quelle den Thermen zurechnen zu können. So würde eine Quelle, unterm 45. Grade nördlicher Breite und im Niveau des Meeres gelegen, eine Temperatur von + 13°,7 Grad zeigen müssen, um Therme zu seyn, während auf dem St. Gotthardt unter derselben geogr. Breite, aber 4848 Fufs über dem Meere, schon eine Temperatur von — 1°,0 C. hinreichen würde. Nur unter ein und derselben Isotherme also würde es eine Temperatur geben können, die als gemeinschaftliches Minimum für alle unter dieser Linie entspringenden, den Thermen zuzuzählenden Quellen betrachtet werden könnte.

Es kommen aber auch bei den ganz constanten Thermen Temperaturveränderungen vor, die indessen nichts mit den jährlichen Temperaturwechseln gemein, sondern ihren Grund in Verhältnissen im Inneren der Erde haben, und die gewöhnlich in einer mit einer gewissen Regelmäfsigkeit fortschreitenden Ab- und Zunahme der Temperatur der Quellen im Laufe von Jahrzehnten bestehen.

Es bleibt nun noch der Fall übrig, wo Quellen im Mittel ihrer Temperatur kälter als die Mitteltemperatur der Luft an dem Orte ihres Entspringens sind, wie dies bei solchen der Fall ist, die aus Gletschereise, oder doch sonst auf hohen Bergen ihren Ursprung nehmen und an tieferen Orten zu Tage treten. Es erklärt sich dies aus demselben Princip; wie die Wärme der Thermen, bringen diese aus gröfseren Tiefen Wärmemengen mit, die die oberen periodisch erwärmten und erkälteten Erdschichten nicht zu absorbiren vermögen; so bringen die aus bedeutenden

[1]) Ueber die hier stattfindenden Ausnahmen und eintretenden Modificationen und ihre Ursachen vergl. Bischoff's oft angeführtes Werk über die Zunahme der Wärme nach dem Erdinneren.

[2]) Bischoff, Lehrbuch der chemischen Geologie.

Höhen kommenden Quellen an die tieferen Orte Kälte mit, und können durch die wärmeren Erdschichten, während ihres Laufes durch sie hindurch, nicht so weit erwärmt werden, dass ihre mittlere Temperatur der des Klimas des Ortes, an dem sie zu Tage treten, gleich kommt.

Die Vermuthung, oder vielmehr der Glaube, dass die Wärme der Thermen eine andere Species von Wärme sey, als jede durch eine beliebige andere Wärmequelle erzeugte höhere Temperatur, sowie ferner, dass die durch die Erdwärme erwärmten Wasser sich weniger rasch abkühlten, als die auf jede andere Weise erwärmten, ist durch die das Gegentheil bezeugenden Versuche von Longchamps, Steinmann, Reufs, Gmelin, Struve u. A. widerlegt worden[1]).

Gasförmige Bestandtheile. — Die kalten sowohl wie die warmen Quellen bringen eine Quantität von Gasen mit sich aus der Erde, deren Menge entweder so klein ist, dass sie dieselben bei ihrem Hervorquellen absorbirt zurückhalten und sie erst durch Kochen oder anderweitige Veränderung des auf ihnen lastenden atmosphärischen Druckes, z. B. unter dem Recipienten der Luftpumpe, entweichen lassen[2]), oder ihr Reichthum an Gasen ist so bedeutend[3]), dass sie denselben nur in beträchtlicher Tiefe, wo die oberen Wassermengen auf die unteren noch einen Druck von vielen Atmosphären ausüben, zurückzuhalten im Stande sind, und dann bei weiterem Aufsteigen, Gasmengen aus sich entweichen lassen, in dem Maafse, als der auf ihnen lastende Druck die Bedingungen zur Condensation und Absorptionsfähigkeit modificirt (vergl. Art. Absorption Bd. I.). Daraus erklärt sich z. B. die Entwicklung ganz ungeheurer Mengen von Kohlensäure aus gewissen Quellen; so betrug die einem der an Kohlensäure reichsten Säuerlinge entweichende Menge dieses Gases, zusammen mit derjenigen Menge, welche absorbirt zurückgehalten wurde, das 5,3fache Volum des Wassers (Bischoff). Eine Wassersäule von 170 F. Höhe würde schon einen hydrostatischen Druck von fast 6 Atmosphären ausüben, unter diesem Druck aber würde auch fast die ganze Menge des Gases vom Wasser absorbirt zurückgehalten werden können. Nun ist aber alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Wasser aus weit gröfseren Tiefen als 170 F. kommen, oder dass wenigstens in gröfseren Tiefen Kohlensäureströmungen von viel gröfserer Dichtigkeit in den Canälen zu den Wassern treten, in denen die letzteren aufsteigen, welche Kohlensäureströmungen bei solcher Massenhaftigkeit jedenfalls unter vulkanischem Einfluss in bedeutenden Tiefen erzeugt wurden, so dass sie, hier einen Ausweg findend, durch die aufsteigende Wassersäule hindurch entwichen[4]).

Das Mengenverhältniss der mit dem Wasser der Erde entsteigenden Kohlensäure ist bei den verschiedenen Wassern höchst verschieden, oftmals so gering, dass die Kohlensäuremenge nur hinreicht, die in dem Wasser vorhandenen kohlensauren Erden als Bicarbonate gelöst zu erhalten, oftmals

[1]) S. den Art.: Künstliche Mineralwasser.

[2]) Die meisten Brunnen-, Trink- oder süfsen Wasser, sowie die Wasser der Flüsse und Meere etc.

[3]) Die Quellen mit bedeutendem Kohlensäuregehalt, Selters, Vals, Kissingen, und viele andere.

[4]) Vergl. die Versuche Bischoff's über das Verhalten des Gases zum Wasser, beim Ausströmen eines unter mehrfachem Atmosphären-Druck befindlichen und mit Kohlensäure gesättigten Wassers; in dessen Wärmelehre des Inneren unserer Erde. S. 329.

so bedeutend, dass, wie schon vorher bemerkt, ein Druck von vielen Atmosphären erforderlich wäre, um die ganze Menge in dem Wasser zurückzuhalten[1], und so bieten sich auch die bedeutendsten Verschiedenheiten hinsichtlich der in den Wassern unter unseren gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen absorbirt zurückgehaltenen Kohlensäuremengen dar, wie ein Blick auf die Kohlensäurebestimmungen in dem hierunter folgenden tabellarischen Verzeichnisse von Mineralwasseranalysen ergiebt. Man bezeichnet die an Kohlensäure reicheren Wasser im Allgemeinen mit dem Namen »Säuerlinge«, während dieser Begriff im engeren Sinne noch Modificationen erleidet.

Das Vorkommen solcher an Kohlensäure und kohlensaurem Natron reichen Quellen zeigt sich vorzüglich in der Nähe von vulkanischen Gegenden und Gebirgszügen, wenn auch solcher, deren Thätigkeit schon seit Jahrtausenden erloschen ist[2], und bleibt darum wohl kein Zweifel darüber, dass die Kohlensäure das Product tiefer unterirdischer Wirksamkeit ist. Einige Beispiele für die Wahrscheinlichkeit solcher Kohlensäureentwicklung mögen hier folgen: Bischoff fand, dass sich aus geschmolzenem Basalt Kohlensäure entwickele, wenn er ohne Druck erkalte, und schloss daraus, dass sie durch sein Erkalten unter starkem Drucke darin zurückgehalten sey, übereinstimmend mit Hall[3], welcher gezeigt hatte, dass kohlensaurer Kalk unter einem Drucke von 80 Atmosphären schmelzen könne, ohne seine Kohlensäure zu verlieren. Fänden nun noch solche Bildungen von Basalt und ähnlichen Gesteinen auf Kosten kohlensauren Kalkes und anderer Gesteine im Inneren der Erde statt, so würden daraus auch beim Erkalten, durch sich bildende Spalten, Kohlensäureentwicklungen entstehen, und er hat berechnet, dass ein Basaltkegel von 2500 Fufs Höhe, wie sie z. B. die Hohe Acht in der Eifel etwa seyn würde, bei seiner Entstehung eine Kohlensäuremenge liefern könne, die im Stande wäre, eine Gasentwicklung 837086 Jahre hindurch in einer Ergiebigkeit von 1825000 Cub.-Fufs (die Ergiebigkeit der Gasentwicklung der Quellen des Brohlthales) jährlich zu unterhalten[4]. —

Tritt zu kohlensaurem Kalke in anfangender Glühhitze, bei welcher er seine Kohlensäure noch nicht entlässt, Wasserdampf, so entweicht die Kohlensäure rasch. Struve hat diese Art der aus kohlensaurem Kalke durch Wasserdämpfe in anfangender Glühhitze ausgetriebenen Kohlensäure stets von einem geringen Gehalte an Schwefelwasserstoffgas begleitet gefunden. Die Bedingungen zu einer solchen Kohlensäure-Erzeugung im Erdinneren sind gegeben, und dass auf diese Weise Kohlensäuremengen wahrscheinlich entstehen, dafür spricht das häufige Zusammenauftreten von Kohlensäure und Wasserdämpfen, die in diesem Falle meistens von geringen Mengen Schwefelwasserstoffgas, analog der Struve'schen Bemerkung, begleitet sind, wie man dies bei den Kohlensäure-Entwicklungen auf Island und denjenigen der Vulkane am Aequator in Amerika antrifft[5].

[1] So betragen z. B. nach einer ungefähren Schätzung die Kohlensäureexhalationen aus den Quellen und Mofetten in den Umgebungen des Laacher Sees täglich etwa 5 Millionen Cubikfufs oder 600000 Pfund. Schweigger's Journ. Bd. LVI. 147.

[2] Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen. S. 161.

[3] Transaction of the Royal Society of Edinbourg. 1804.

[4] B. Wärmelehre des Inneren der Erde. S. 323.

[5] Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. Janvier 1851.

Ferner sind saure Gase, wie Chlorwasserstoffgas, schwefligsaures Gas, nicht selten Begleiter von vulkanischen Eruptionen, und auch oftmals selbstständige vulkanische Producte; ihr Vorhandenseyn im Erdinneren ist also nicht zu bezweifeln, und sie können durch Zersetzung kohlensäurereicher Fossilien möglicher Weise auch sehr wohl Kohlensäure-Entwicklungen bewirken. Jedoch sind Kohlensäure-Entwicklungen und die Quellen, aus denen Kohlensäure in die Wasser übergeht, namentlich bei den an Kohlensäure ärmeren, gewiss noch häufiger, und nicht immer durch diese grofsen Processe bedingt; so werden die obersten Erdschichten, in denen beständig durch die Zersetzung organischer Stoffe Kohlensäurebildung vor sich geht, gewiss genug dieses Gases enthalten, um diejenigen Wasser mit geringerem Gehalte an Kohlensäure, die nicht mit tieferen Gasquellen communiciren, damit zu versorgen; so bildet sich ferner, nach Struve[1]), auch auf nassem Wege Kohlensäure, wenn man Basalt, Granit oder Klingstein mit einem verhältnissmäfsigen Antheil an kohlensaurem Kalk und Wasser kocht, während andererseits sich der Kalk mit Kieselerde zu neuen Silicaten verbindet, und hält Struve diese Art der Entstehung auch in der Natur oftmals da für wahrscheinlich, wo die Kohlensäure-Entwicklungen nicht so massenhaft und darum weniger stürmisch in den Quellen auftreten. Am aller unwahrscheinlichsten ist die Annahme einer Kohlensäurebildung durch unterirdische Verbrennungen auf Kosten der Luft, da dann mit dem kohlensauren Gase zum wenigsten das vierfache Volumen an Stickgas auftreten müsste, wogegen alle Beobachtungen sprechen.

Demohngeachtet ist das Stickgas ein nicht ungewöhnlicher Begleiter und Bestandtheil der den Quellen eigenen Gase. Aber sowohl die Quantitäten dieses Gases, wie die des häufig mit dem Stickstoff gleichzeitig neben Kohlensäure auftretenden Sauerstoffs, sind im Verhältniss zu den enormen Quantitäten Kohlensäure, die durch die Quellen dem Erdinneren entführt werden, höchst gering, jedoch liegt es in der chemischen Natur des Sauerstoffs, vermöge welcher er zum Eingehen in chemische Verbindungen so sehr geneigt ist, sowie in dem Mischungsverhältniss, wonach beide, Stickstoff und Sauerstoff, die atmosphärische Luft bilden, begründet, dass er in noch geringerer Menge als der Stickstoff unter den Gasen der Quellen angetroffen wird. Beide gelangen aller Wahrscheinlichkeit nach mit den atmosphärischen Wassern, von diesen als Luft absorbirt, in das Erdinnere, auf dem Wege durch die Schichten der Erdrinde wird der Sauerstoff, von leicht oxydirbaren Stoffen — nur der Menge von kohlensauren Eisenoxydulhydrat zu gedenken —, zum gröfsten Theile oder ganz absorbirt, während der indifferente Stickstoff wieder mit den Wassern an die Erdoberfläche gelangt.

Es kommen aber auch Fälle vor, wo das Verhältniss von Sauerstoffgas und Stickstoff in den Quellen demjenigen, in welchem sie die Luft constituiren, gleich ist, so fand Bischoff[2]) in dem Mineralwasser des Fehlenbors:

in 100 Thln. — 78,9 Stickstoff und 21,1 Sauerstoff;

in dem Heppinger Mineralwasser:

in 100 Thln. — 77,778 Stickstoff und 22,222 Sauerstoff.

[1]) Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II. S. 64.

[2]) Lehrbuch der chem. und physik. Geologie.

Aufser diesen Gasen finden sich in den Wassern noch Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas, ersteres in geringer Menge und selten, doch giebt es, nach Lewis Buck, in dem Staate New-York in Nordamerika einige Quellen, die sehr reich an Kohlenwasserstoffgasen seyn sollen; so enthält ferner die Adelhaidquelle bei Heilbronn in 100 C.-Z. Wasser 4 C.-Z. von diesem Gase, und sein Vorkommen ist vielleicht verbreiteter, als man bis jetzt beobachtet hat.

Eine wichtigere Rolle unter den Gasen der Mineralwasser spielt das Schwefelwasserstoffgas, dessen Vorkommen eine eigene Gattung der Mineralwasser, die sogenannten Schwefelwasser, bedingt. Dieses Gas findet sich ungemein häufig den übrigen Gasen der Quellen beigemengt, aber wohl fast in den meisten Fällen in sehr geringen Mengen, und auch selbst da, wo seine Menge das Bereich der Spuren übersteigt, kann man den Gehalt der Wasser an diesem Gase, den anderen und namentlich der Kohlensäure gegenüber, nur als gering bezeichnen. Die an Schwefelwasserstoff reichsten Wasser zeigen kaum einen Gehalt von 0,5 Volumtheilen, und das Vorkommen dieser selbst ist selten; die meisten zeigen einen Gehalt von 0,0625 — 0,0156 Vol., wie die Wasser von Weilbach, Eilsen, Nenndorf, Schinznach u. a., ja die so berühmten Quellen von Aachen, Burtscheidt nur einen Gehalt von 0,005 bis 0,01 [1]). In den meisten Fällen ist das Schwefelwasserstoffgas der Begleiter solcher Quellen, die reich an schwefelsauren Salzen sind, und erklärt sich dann sein Entstehen aus diesen durch Einwirkung von organischen Stoffen auf sie, Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien und Zersetzung dieser durch Kohlensäure, wie Wöhler [2]) diese Entstehung in Betreff des Schwefelwasserstoffs im Nenndorfer Wasser darzulegen sucht; und so erklärt auch Bischoff bei Quellen von offenbar vulkanischem Ursprung, denen von Aachen und Burtscheidt, die von ihnen mitgeführten Schwefelwasserstoffmengen als durch die unter dem Einfluss kohlehaltiger Substanzen entstandene Bildung von Schwefelverbindungen der Erden und Alkalien, und die Zersetzung derselben durch Kohlensäure veranlasst. Die Schwefelwasser besitzen den dem Schwefelwasserstoff eigenen Geruch in hohem Maasse und geben dadurch ihren Gehalt an diesem Gase oftmals schon auf weite Entfernung zu erkennen; sie unterscheiden sich aber im Uebrigen, aufser durch den Gehalt an diesem Gase, wesentlich nicht von anderen Wassern, z. B. den Säuerlingen, denen sich manche, die gleichzeitig einen nicht unbedeutenden Kohlensäuregehalt besitzen, unmittelbar anreihen lassen.

Von allen Gasen, welche mit den Wassern der Quellen oder auch als Mofetten, die gewissermaafsen ebenfalls hierher gehören, dem Inneren der Erde entsteigen, ist die Kohlensäure das einzige, welches in so enormen Massen auftritt; sie ist es sehr häufig, welche den Wassern den Charakter eines Mineralwassers im engeren Sinne ertheilt, nämlich den einer Heilquelle; sie ist aber nicht nur integrirender Bestandtheil, sondern hat als solcher auch unzweifelhaft auf die Bildung und Constitution der Mineralwasser den entschiedendsten Einfluss, wie Struve dieses dargelegt und wie die durch sie gelösten Carbonate der Erden und Metalloxyde jeden Augenblick bewähren.

[1]) Bischoff, Annalen der Physik. Bd. XXXII. S. 244.

[2]) Die Schwefelwasser zu Nenndorf chemisch, physikalisch und medicinisch dargestellt von Wöhler und d'Oleire.

Feste Bestandtheile. — Wird ein Mineralwasser gekocht, so entweichen zunächst die Gase, und es tritt in vielen Fällen schon während dieses Vorganges eine Abscheidung von festen unorganischen Stoffen ein, die Abscheidung von kohlensauren Erden oder Metalloxyden und einiger anderer Verbindungen, deren Lösungsmittel die freie Kohlensäure war; tritt aber eine solche Ausscheidung fixer Stoffe hierbei nicht ein, so bleibt unter allen Umständen ein daraus gebildeter Rückstand, nach dem Verdampfen der Wasser zur Trockne.

Der Ursprung einerseits und die unorganischen Bestandtheile der Wasser andererseits bestimmen den Begriff von Mineralwassern; die festen Bestandtheile, die sie gelöst enthalten, bieten die Anhaltspunkte für die Erklärung ihrer Bildung und die Unterscheidung gewisser Gruppen, welche Gruppen durch die in ihnen vorherrschenden Salze der einen oder anderen Art, als Bittersalz, Gyps, Glaubersalz, Kochsalz, Eisencarbonate, Natroncarbonate u. s. f. charakterisirt und demgemäfs mit verschiedenen Benennungen, als Bitterwasser, Gypswasser, Glaubersalzwasser, Salzwasser, Soolen, Stahlwasser, Natronsäuerlinge u. s. f. belegt werden. Die festen Bestandtheile, welche diese Salze constituiren, sind dieselben, welche in den mannigfachsten Verbindungen die feste Erdrinde zusammensetzen, Alkalien, Erden, Metalloxyde, verbunden mit Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Chlor, Jod, Brom, Fluor u. a. m. — In der Art, wie diese Substanzen die feste Erdrinde zusammensetzen, enthalten auch die Mineralwasser dieselben, mit Rücksicht auf den Grad ihrer Verbreitung und die gröfsere oder geringere Löslichkeit der Verbindungen, in gröfseren oder geringeren relativen Mengen gelöst, so dass man sie als die wahren Repräsentanten aller der Gesteins- und Erdarten betrachten kann, durch die sie ihren Weg genommen haben, ehe sie als Quellen der Erde entsprangen: so scheinen gewisse Quellen und Mineralwasser auf das Engste mit gewissen Formationen der Erdrinde im Einklange zu stehen und ihr Vorkommen durch das Vorhandenseyn solcher Verhältnisse bedingt und mit ihnen verknüpft zu seyn, wie dieses Bischoff[1]) in Rücksicht auf die an Natron und Kohlensäure reichen Quellen in Deutschland nachzuweisen gesucht hat, deren Vorkommen nur in der Nähe von vulkanischen Gebirgszügen stattfindet, wie in der Nähe der Eifel, des Siebengebirges, des Westerwaldes, Taunus, Meifsners, der Rhön, des Fichtel- und Erzgebirges, des böhmischen Mittelgebirges und des Riesengebirges, und deren Natrongehalt von dem in diesen vulkanischen Gebirgsmassen enthaltenen Natron herrührt. — Struve[2]) war der Erste, dem der directe Nachweis der Beziehungen zwischen einem Mineralwasser und dem Boden seines Entspringens, durch seine Versuche mit dem Biliner Klingstein gelang, womit er durch Behandeln dieses Minerals nach einander mit Wasser und kohlensaurem Wasser in einem eigends dazu construirten Apparate, — womit er unter einem gewissen Drucke die physischen Vorgänge in der Natur bei der Bildung der Mineralwasser möglichst wiederzugeben im Stande war —, Resultate erhielt, die ihn zu dem Schlusse führten, »dass die Entstehung von Mineralwassern ein Lösungsprocess im grofsartigsten und eigenthümlich gestalteten Style sey,« dass die Kohlensäure bei diesen Lösungen ein sehr wirksames Agens sey, und

1) Bischoff, die vulkanischen Mineralquellen.

2) Struve, die künstlichen Mineralwasser. Bd. II. S. 36 u. ff.

ihr Fehlen oder Vorhandenseyn sehr grofse Unterschiede betreffs der Reichhaltigkeit gewisser Substanzen und dadurch eine Charakterverschiedenheit sich sonst ähnlicher Wasser veranlassen könne, die in dem Verhältniss der gelösten Erden zu den leichter löslichen Salzen beruhe. Die Wasser von Marienbad und Eger z. B., bieten trotz der Verschiedenheit, die sie hinsichtlich der Verhältnisse der gelösten Erden zu den gelösten Salzen der Alkalien, sowie aller gelösten Substanzen zu den resp. lösenden Wassermengen zeigen, in Bezug auf die gelösten Natronsalze nach Struve[1]) eine merkwürdige Uebereinstimmung, indem:

100 Thle. der Natronsalze bestehen:

	in dem Kreuzbr. v. Marienbad aus:	in dem Franzensbr. v. Eger aus:
Schwefelsaurem Natron . . .	65,94	66,30.
Chlornatrium	20,67	20,69.
Kohlensaurem Natron . . .	13,38	13,00.

Die Resultate, welche Struve erhielt, waren Lösungen von Salzen in kohlensaurem Wasser, die eines Theils mit den Bestandtheilen des Klingsteins übereinstimmten, anderen Theils aber dem Biliner Sauerbrunnen congruent waren, wenn $3\frac{3}{4}$ Pfd. Klingstein unter einem Drucke von $\frac{3}{4}$ Atmosphären mit 16 Unzen kohlensäurehaltigen Wassers ausgelaugt wurden, wie die vergleichenden Analysen beider Wasser zeigen.

Namen der einzelnen festen Bestandtheile.	In 16 Unzen. Klingstein-Wasser. Grane.	In 16 Unzen. Biliner Sauerbrunnen. Grane.
Kohlensaures Natron	21,974	22,732
Chlornatrium	1,936	2,884
Schwefelsaures Kali	1,670	1,735
Schwefelsaures Natron	4,859	6,171
Kieselsäure	0,512	0,355
Kohlensaurer Kalk.	4,480	3,066
Kohlensaure Magnesia	1,126	1,196
Kohlensaurer Strontian, Phosphorsäure, Metalloxyde	sind ebenfalls als vorhanden mit Sicherheit anzunehmen.	

In derselben Weise lieferten die Mergel von Saidschütz und Püllna, den dort erzeugten Bitterwassern analoge Producte; Basalt vom Plattenberge bei Eger, Basalt von Padhora bei Marienbad, Feldspathporphyr von Töplitz lieferten Wasser, deren Bestandtheile dieselben waren, wie die, welche in den Wassern von Eger, Marienbad und Töplitz gefunden werden. Wendet man diese Erfahrungen auf die Bildung der Wasser im Inneren der Erde an, und berücksichtigt dabei noch die Mitwirkung der nach der Tiefe zunehmenden Temperatur, so kann wohl kaum ein Zweifel bleiben, welches Materials die Natur sich zur Dar-

[1]) Im o. a. W. S. 71.

stellung der Mineralwasser bedient. Indessen spricht doch auch die Erfahrung dagegen, dass eine höhere Temperatur die Gesammtmasse fester Bestandtheile erhöhe; producirt zwar der Karlsbader Sprudel, eine der an Wasser sowohl, wie an Salzen reichsten Quellen, jährlich etwas über 25 Millionen Pfunde an trockenen Salzen, so giebt es doch auch heiſse Quellen, wie die von Gastein und Pfäffers, die resp. 0,0338 Proc. und 0,0325 Proc. fester Bestandtheile, weniger als die meisten und gewöhnlichen süſsen Trinkwasser enthalten.

Höhere oder geringere Grade von Verwitterungen, Zustände von gröſserer Massenhaftigkeit oder Zertrümmerung der Gesteinsmassen, Ablagerungen in gröſserer oder geringerer Mächtigkeit von durch ihre ganze Masse hindurch gleichartigen Fossilien, als kohlensaurer Kalk, Dolomit, Gyps, Salzstöcke u. s. f., werden natürlich nicht ohne Einfluss auf die Quantität der in den Wassern gelösten Bestandtheile bleiben, da diese Fossilien schon als solche leicht, und in verhältnissmäſsig reichlicher Menge von kohlensaurem, sowie auch die letzteren schon von reinem Wasser ohne Beihülfe der Kohlensäure gelöst werden können, während andere Gebirgs- und Gesteinsarten, die aus härterem Material und unlöslichern Verbindungen bestehen, z. B. Silicate, wie die Granite, Basalte, Prophyre, Klingsteine, Thonschiefer, durch den Einfluss von Kohlensäure und Wasser eine Art der Zersetzung erleiden müssen, indem das Lösungsmittel aus ihnen eine gröſsere Menge des am leichtesten löslichen Bestandtheils, z. B. Natron, und nur eine geringe Menge des schwerer löslichen Bestandtheils, z. B. Kieselerde, auflöst, so dass in diesem Falle dann ein neues Natronsilicat ensteht. Es variiren daher die Gesammt-Mengen fester Bestandtheile auch in hohem Grade in den verschiedenen Wassern, so dass man Wasser antrifft, deren Gehalt an fixen Bestandtheilen nahe zu $= 0$ zu erachten ist; z. B. das Wasser von Loka in Schweden, nach Berzelius das reinste bekannte Wasser, enthält in 1 schwed. Kanne 0,0276 Gran fester Bestandtheile, während man anderer Seits wirkliche concentrirte Salzlösungen, wie es einige erbohrte Soolen sind, findet.

Alle unorganischen Bestandtheile, wenn sie nur in irgend einer in kohlensaurem Wasser löslichen Form aufzutreten im Stande sind, können daher als integrirende Theile eines Mineralwassers vorkommen, und es sind auch, bis auf wenige Ausnahmen, fast alle elementaren Grundstoffe, allerdings in sehr relativen Mengenverhältnissen, durch die vielfachen Analysen darin gefunden worden. — Ueber die Auffindung, Bestimmung und Zusammenstellung der einzelnen Stoffe geben die verschiedenen analytischen Methoden die bestimmten Nachweise (s. Mineralwasseranalysen, Artikel Analyse dieses Werkes, Bd. I.); jedoch kann darüber nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, ob sich die einzelnen Salze, so wie sie die Analyse berechnet hat, neben einander in einem Wasser befinden, oder ob die vorhandenen Stoffe zu zweien, dreien oder noch gröſserer Anzahl zu Verbindungen zusammengetreten sind, ob sich jede Base in alle vorhandenen Säuren und jede Säure in alle vorhandenen Basen theilt, und nach was für Gesetzen diese Vertheilung und Anordnung geschieht. Wird aber die Menge eines Wassers, worin eine gewisse Anzahl von Bestandtheilen gelöst ist, durch Abdampfen verringert, so treten die dadurch ausgeschiedenen Stoffe in sehr bestimmten Verbindungen auf. Haben die gelöst gewesenen, zur Trockne verdampften, verschiedenen Salze ähnliche Löslichkeitsverhältnisse im Wasser, so wird die Herstellung der Flüssigkeits-

menge, wie sie vor dem Abdampfen war, hinreichen, die frühere Art der Verbindung der Stoffe wieder herzustellen.—Besitzen aber die zur Trockenheit gebrachten Bestandtheile einer Flüssigkeit sehr ungleiche Löslichkeitsverhältnisse, enthielt diese Flüssigkeit Bestandtheile, die an und für sich schwer und nur unter gewissen Bedingungen darin löslich sind, wie z. B. kohlensaurer Kalk, Kieselerde, kohlensaure Eisenoxydverbindungen, phosphorsaure Erdsalze u. s. w., sind bei der Verdampfung Gase, Kohlensäure, entwichen, dann ist es durch Herstellung der früheren Verhältnisse, ursprüngliche Wassermenge und Wiedervereinigung mit den Gasen, selbst wenn Compression hinzutritt, nicht möglich, die früheren gelösten Verbindungen wieder zu erzeugen, und dies ist bei den meisten, vielleicht bei allen Mineralwassern der Fall. Sowie diejenigen Mineralien, aus deren Bestandtheilen die Wasser die ihrigen entnehmen, diese nicht in einer einfachen Nebeneinanderlagerung enthalten, sondern meistens in einer mehrfachen, gegenseitigen, nach bestimmten Gesetzen erfolgten Anordnung, so kann man die Verbindungen der Bestandtheile in einem Mineralwasser sich in ähnlichen, möglichst innigen gegenseitigen Verbindungen mit einander denken, die man, wenigstens in einzelnen Gliedern, als flüssige Mineralien betrachten kann[1]).

Eine solche Ansicht scheint noch dadurch an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, dass Struve in Wassern, nach der oben angeführten Methode, aus verschiedenen Gesteinsarten dargestellt, das Verhältniss von einigen Basen zur Kieselsäure nach den Gesetzen der chemischen Proportionen geordnet fand, wie die Tabelle erweist.

Namen des Gesteins.	Erden in 16 Unz. Wasser.	Menge des Sauerstoffs der Säure.	Menge des Sauerstoffs der Base.	Verhältniss des Sauerstoffs zu dem der Säuren	Verhältniss des Sauerstoffs zu dem der Basen.
Gneis von Bilin.	1,093 SiO_3	0,046	—		
	1,246 $CaO.CO_2$	—	0,197		
	0,143 $MgO.CO_3$	—	0,027		
			0,224	1 :	5
Thonschiefer von Eger.	0,091 SiO_3	0,046	—		
	0,902 $CaO.CO_2$	—	0,152		
	0,198 $MgO.CO_2$	—	0,039		
			0,191	1 :	4
Klingstein von Engelhaus.	0,694 SiO_3	0,349	—		
	1,864 $CaO.CO_2$	—	0,295		
	0,310 $MgO.CO_2$	—	0,059		
			0,354	1 :	1
Basalt von Padhora.	0,685 SiO_3	0,342	—		
	2,774 $CaO.CO_2$	—	0,439		
	2,679 $MgO.CO_2$	—	0,570		
			1,009	1 ·	3

Hiernach sind die Resultate der Analyse nicht als das Abbild der wirk-

1) Struve, die künstlichen Mineralwasser. II.

lichen Constitution eines Mineralwassers anzusehen, sondern sie dienen nur dazu, die verschiedenen Bestandtheile in einer gewissen Menge Wasser kennen zu lernen und durch die Erkenntniss der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse zu Schlüssen für die Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Anordnung der Bestandtheile zu Verbindungen zu führen.

Die Salze der Alkalien und Erden, Verbindungen des Eisens, Mangans, der Thonerde, Kieselerde, Phosphorsäure sind so verbreitet, dass sie auch in keinem einzigen Wasser fehlen, und darin bald als kohlensaure, vorzüglich bei den Säuerlingen, bald als Salze aller möglichen Säuren Hauptbestandtheile bilden. Wie Jod und Brom in geringer Menge die Begleiter von Chlor und mit diesem integrirende Bestandtheile grofser Salzlager sind, so finden sie sich auch in gleichem Verhältnisse in den Wassern. Dasselbe ist bezüglich der Erden mit dem Baryt und Strontian der Fall, während einzelne Körper seltener und immer nur in sehr geringen Mengen in den Wassern auftreten. Dahin gehören Verbindungen der Metalle, auf deren Anwesenheit in den Wassern man durch das Auftreten derselben in ihren Absätzen, Sintern und Tuffbildungen geleitet wurde; so wurde z. B. gefunden Arsen in den eisenhaltigen Ocherabsätzen und Sintern der Quellen von:

Alexisbad	von	Rammelsberg, Bley und Dievel.
Cannstadt	»	Walchner.
Ems	»	demselben.
Karlsbad	»	Blum und Leddin.
Liebenstein	»	Liebig.
Pyrmont	»	Walchner.
Rippoldsau	»	demselben und Will.
Schwalbach	»	demselben.
Steinach	»	demselben.
Wiesbaden	»	demselben, Figuier, Will, Fresenius.
Wildungen	»	Fischer.

Vornehmlich eisenhaltige Mineralwasser haben solchen Arsengehalt ergeben.

Silber soll nach Durocher, Malaguti und Sarzeaud[1]) im Meerwasser vorkommen, Kupfer in den Wässern von Fahlun in Schweden und im Rammelsberge bei Goslar in bedeutenden Mengen, aber spurenweise in verschiedenen Mineralquellen, als den Bitterwassern von Saidschütz in Gemeinschaft mit Zinn nach Berzelius, in den Wassern von Töplitz nach Ficinus, und nach Walchner vielleicht in allen Wassern, die Arsen enthalten; auch Blei, Antimon und Zink sind in einigen Wassern oder deren Absätzen angetroffen worden, doch gilt von ihnen, wie vom Arsenik und Kupfer, dass ihr Vorkommen im Wasser in höchst geringen Quantitäten stattfindet; das Kupfer macht hiervon eine Ausnahme, indem es sich in einigen wenigen Wassern (Grubenwassern) in solcher Menge findet, dass es durch Cementirung aus ihnen gewonnen wird. — So gehört ebenfalls das Lithion, das zuerst von Berzelius in den böhmischen Mineralwassern entdeckt wurde, zu diesen seltener, und stets in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheilen.

Neben diesen wirklichen mineralischen Stoffen finden sich nun aber in vielen, vielleicht in allen tellurischen Wassern noch gewisse andere Substanzen, die, als aus der Zersetzung organischer Stoffe hervorgegangene,

[1]) Annales de Ch. et de Phys. [3] T. XXIII. p. 129.

dem Gebiete des Organischen angehören und unter den Namen: Humus, Humussäure, Huminsäure, Ulminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Geïnsäure, Extractivstoffe, Glairine, Bitumen u. s. w. in den Analysen verzeichnet sind. — Es ist nicht unmöglich, dass bei der Verbreitung der bituminösen Gesteine aus diesen organische Stoffe (Bitumen) schon in gröfseren Tiefen aufgenommen werden, zumeist werden sie aber ihren Ursprung, und namentlich gilt dies von den Humus- und Quellsäuren, Extractivstoffen etc., aus den obersten Erdschichten ableiten, in denen diese Stoffe durch Verwesung entstehen [1]), oder sie erzeugen sich erst in den Wassern an der dem Lichte zugewandten Oberfläche der Erde durch lebendige Processe aus unbekannten Keimen, wie die mikroskopischen Thier- und Pflanzenbildungen, *Navicula, Galionella, Theiothermine, Glairine* u. s. f. Der Gehalt an solchen Stoffen ist für den eigentlichen Charakter eines Mineralwassers in keinem Falle entscheidend, obgleich er in einigen Fällen für die einen oder anderen Bestandtheile bei längerer Einwirkung wohl von Einfluss seyn kann (Schwefelwasser). So findet Berzelius [2]) in der Gegenwart der Quellsäure einen Grund für die geringere Oxydationsfähigkeit und Abscheidung der Eisenoxydulsalze, weil jene gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitze als diese.

Vetter (in seinem Handbuch der Heilquellenlehre) spricht sich über diese Stoffe so aus: »Es ist kein Grund da, die Möglichkeit, dass »solche Bestandtheile ebenfalls aus den tieferen Quellbecken heraufge»führt werden, ganz zu verläugnen; sehen wir doch die Fische des Zirk»nitzer Sees aus dessen unterirdischen Zuströmungen mit zu Tage kom»men und, was noch mehr ist, die wasserspeienden Vulkane Central»Amerikas den *Pimelodes cyclopum*, einen kleinen Wels, unfehlbar aus »grofsen Tiefen auswerfen. — Jene Bestandtheile sind offenbar nicht »als der chemischen Natur eigenthümlich zu betrachten; sie haben einen »gewissen Wirkungscharakter, der seine Bedeutung nur in gewissen Fäl»len findet.«

In dem angefügten tabellarischen Verzeichniss von Analysen sind diese Stoffe, unter welchen Namen sie auch in den Analysen verzeichnet waren, unter die gemeinschaftliche Rubrik: »Organische Substanzen« gebracht.

In Bezug auf das Vorkommen aller fixen und mineralischen Substanzen in den Wassern ist noch zu bemerken, dass sowohl das Verhältniss ihrer Gesammtmenge zu der sie lösenden Wassermenge, bei ein und demselben Wasser nicht immer constant ist, als auch das Verhältniss der einzelnen Stoffe oftmals durch ein Plus oder Minus des einen oder anderen, oder ein gänzliches Fehlen des einen oder anderen in geringer Menge vorkommenden Stoffes zu verschiedenen Zeiten ein schwankendes ist, wie solche Schwankungen z. B. den böhmischen und schlesischen Wassern eigen sind.

Durch das Vorwalten gewisser, sowohl gasförmiger als fester Bestandtheile erhalten die verschiedenen Wasser gewisse charakteristische Eigenthümlichkeiten, nach welchen sich sowohl die Weise ihrer Anwendung als Heilquellen richtet, als diese Eigenthümlichkeiten auch benutzt werden, um sie danach in gewisse Gruppen zu theilen, die sich allerdings nicht scharf begränzen lassen, indem oftmals die Wasser einer Eigen-

[1]) Berzelius, Jahresbericht. 1842 und 1843.
[2]) Analyse der Porla-Quelle in Schweden.

thümlichkeit wegen einer Gruppe beigegeben werden, während sie übrigens alle Bedingungen zeigen, um auch einer anderen Gruppe anzugehören; so rechnet man z. B. die Wasser von Pyrmont und Driburg ihres Eisengehalts wegen zu den Eisenwassern, während man sie wegen ihres bedeutenden Gehalts an schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk ebensowohl zu den Kalkwassern stellen könnte oder zu den Säuerlingen. — Hausmann[1]) bringt auf diese Art sämmtliche tellurische Wasser in zwanzig, durch gewisse vorherrschende Bestandtheile charakterisirte Gruppen, und unterscheidet sie ohne weitere Berücksichtigung ihrer Temperatur, wie folgt:

1. Weichwasser — ohne bedeutende fremde Beimischungen, geruch- und geschmacklos, Regenwasser, Gletschereis, etc.

2. Harte Wasser. — Seife zersetzend, mit etwas Kohlensäure und einem geringen Gehalt an Salzen, besonders kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Chlornatrium u. s. w., — der gröfsere Theil der Quellen, Bäche und Flüsse, die meisten Brunnen- und als Trinkwasser benutzten.

3. Kalkwasser — sowohl kalte als warme wie heifse Wasser, mit einem beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure und kohlensaurem Kalk, welchen sie beim Verluste der ersteren absetzen und dadurch Tuffbildungen und Incrustirungen veranlassen, z. B. die Wasser von Tivoli und Terni, die heifsen von San Filippo in Italien.

4. Kieselwasser — sind solche, die neben einem Gehalte an anderen Substanzen die fast in keinem Wasser fehlende Kieselsäure in auffallender Menge, und zwar vermittelst Kohlensäure oder höherer Temperatur, oder durch beide gemeinschaftlich gelöst enthalten, z. B. der Geyser und Strokr auf Island.

5. Sauerwasser oder Säuerlinge;

6. Eisenwasser oder Eisensäuerlinge, Stahlwasser;

7. Natronwasser oder Natronsäuerlinge — sind drei Gruppen, die sich einander sehr nahe stehen; sie sind zunächst durch einen bedeutenden Gehalt an Kohlensäure charakterisirt, der ihnen einen säuerlichen, prickelnden Geschmack, und daher den Namen ertheilt; sie enthalten fixe Bestandtheile jeder Art, aber in Vergleich zu anderen Wassern, die ebensoviel, bisweilen noch mehr Kohlensäure enthalten, wie z. B. verschiedene Salzsoolen, ist die Summe aller fixen Bestandtheile verhältnissmäfsig gering, und kein Bestandtheil ist in solcher Menge vorhanden, dass durch ihn das Wasser einen besonders hervorstechenden Charakter gewinnen könnte, nur ist zu bemerken, dass sehr viele von ihnen gröfsere oder geringere Mengen kohlensauren Natrons enthalten, d. h., dass sie nach Austreibung der Kohlensäure und Fällung der kohlensauren Erden durch Kochen eine alkalische Reaction zeigen; ist dieser Gehalt an kohlensaurem Natron im Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen bedeutend, so zählen sie zu der Gruppe Natronwasser oder Natronsäuerlinge, doch gehören in diese Gruppe auch solche an kohlensaurem Natron reiche Wasser, die nicht Säuerlinge sind, weil ihnen der Kohlensäuregehalt fehlt, wie die Natronseen in Aegypten, die kohlensaures Natron in Begleitung von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium enthalten. Ganz analog ist es mit dem Verhältniss zwischen Säuerling und Eisen- oder Stahlwasser; die Eisenwasser sind Säuer-

[1]) Handbuch der Mineralogie. Bd. II. S. 1.

linge mit einem bedeutendem Gehalt an Eisen, so dass sie einen dintenhaften Geschmack dadurch erhalten.

So sind nach Hausmann z. B. einfache Säuerlinge:

die Wasser von Selters	mit 15,409	$NaO.CO_2$	u. Spuren	von $FeO.CO_2$	in 1 Pfd.
» » » Geilnau	» 12,048	»	u. 0,160	» »	
das Sauerw. » Pyrmont	» 0,302	»	u. 0	» »	
d. Stadtbr. zu Wildungen	» 0,420	»	u. 0,138	» »	

Eisenwasser oder Stahlwasser die Wasser

von Pyrmont mit 4,023 $NaO.CO_2$ [1]) und 0,400 $FeO.CO_2$

von Spaa (Pouhon) mit 0,7375 $NaO.CO_2$ und 0,375 $FeO.CO_2$.

Natronwasser: die Wasser

von Ems (Kränchen)	mit 9,712	$NaO.CO_2$	u. 0,016	$FeO CO_2$.
» Fachingen	» 43,257	»	» 0,089	»
» Bilin (Josephsquelle)	» 22,732	»	» 0,009	»
» Töplitz (Steinbadequ.)	» 2,679	»	—	

8. Glaubersalzwasser — mit vorwaltendem Gehalt an schwefelsaurem Natron, mit und ohne grofse Kohlensäuremengen, z. B. die Wasser von Karlsbad, Marienbad, Kaiser Franzensbad bei Eger.

9. Kochsalzwasser. — Aufser den wirklichen Soolen, die ihres Gehaltes an Kochsalz wegen auf dessen Gewinnung verarbeitet werden, ohne gleichzeitig mit gröfseren Mengen anderer Salze vergesellschaftet zu seyn, gehören hierher auch noch viele andere, an anderen Salzen sowohl wie an Kohlensäure reiche Quellen, z. B. die von Homburg, Kissingen, Rehme, sowie alle Meerwasser.

10. Bitterwasser und

11. Bittersalzwasser. Zwei, vorzüglich durch Magnesiasalze charakterisirte Gruppen, die erstere durch vorwaltende Mengen von Chlormagnesium, in Gemeinschaft mit Chlornatrium und anderen chlorwasserstoff- und schwefelsauren Salzen, z. B. das Wasser des Elton-Sees in der Kirgisen-Steppe, das Wasser des Todten Meeres; die zweite durch vorwaltende schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Natron, begleitet von allerlei anderen Salzen, so die Wasser von Saidschütz, Püllna, Sedlitz, Epshom.

12. Alaunwasser — durch ungewöhnlich grofsen Gehalt an schwefelsaurer Thonerde, meistens gleichzeitig mit schwefelsaurem Eisenoxydul charakterisirt.

13. Vitriolwasser — solche, die neben kohlensauren, auch noch schwefelsaures oder nur schwefelsaures Eisenoxydul enthalten.

14. Kupferwasser — im Rammelsberg bei Goslar, zu Fahlun in Schweden, Schmölnitz in Ungarn, St. Pölten in Oesterreich; u. s. f.

15. Boraxwasser — als Tinkal-Seen in Thibet und Persien.

16. Salpeterwasser in Ungarn.

17. Schwefelwasser siehe oben.

18. Schwefelsaure Wasser,

19. Borsäurewasser und

20. Salzsäurewasser — sind saure Wasser, von den resp. Säuren, die sie im freien Zustande enthalten.

Beigefügte Tabellen enthalten eine übersichtliche Zusammenstellung der bedeutenderen und bekannteren Mineral- und Heilquellen Deutschlands und der Schweiz in alphabetischer Ordnung. *Bl.*

[1]) Nach Brandes; nach Struve's Analyse fehlt es gänzlich.

Mineralwasser, künstliche[1]), sind theils Nachbildungen der natürlichen Mineralwasser, die nach den Resultaten, welche die chemische Analyse für letztere ergeben hat, vermittelst eigenthümlicher, zu diesem Zweck construirter Apparate, dargestellt werden, — theils dem Charakter der wirklichen Mineralwasser analoge Salzlösungen, die nach Magistralformeln zu bestimmten medicinischen Zwecken, in ähnlicher Weise wie die ersteren, bereitet werden. Zu den letzteren gehören z. B. das Sodawasser (*Soda-water*), das kohlensaure Bitterwasser der preufsischen Pharmacopoea und ähnliche.

Selbstverständlich sind die Bestandtheile und die Constitution dieser künstlichen Wasser dieselben wie in den natürlichen, sobald es wirkliche Nachbildungen derselben sind, und nicht, wie dies so oft der Fall ist, nur Producte, die die Aehnlichkeit des Originals nur in ihren gröbsten Zügen tragen; es findet also alles, was sich etwa über ihre Zusammensetzung, die Eintheilung derselben nach ihren Bestandtheilen, ihrer Constitution etc., sagen liefse, bei ihnen dieselbe Anwendung wie bei den natürlichen Mineralwassern, wo darüber das Weitere besprochen worden ist.

Theils wissenschaftliches Interesse, theils das Bedürfniss, den fern von Heilquellen Wohnenden die Möglichkeit zu bieten, sich ihrer Wohlthaten erfreuen zu können, haben auf den Gedanken geführt, die Mineralwasser auf künstlichem Wege nachzubilden, sind die leitenden Gedanken gewesen bei der Verfolgung dieses Zweckes, und haben ihn im Laufe der Zeit mit einer Vollkommenheit erreichen lassen, die dem künstlichen Producte der heutigen Tage es gestattet, sich in jeder Beziehung dem natürlich vorkommenden Mineralwasser an die Seite zu stellen. — Die erste Idee der Erzeugung künstlicher Mineralwasser wird von Einigen Thurneisser im Jahre 1560 zugeschrieben, dessen Versuche jedoch, sowie die späteren, von Hoffmann 1685, Geoffroy 1724 u. v. A angestellten, Resultate lieferten, die kaum auf den Namen Mineralwasser Anspruch machen konnten. — Erst später, 1750, als durch Venel, der den Vorschlag machte, kohlensaures Natron in einem verschlossenen Gefäfse in Salzsäure aufzulösen, der erste Schritt geschah, um die Salzauflösung mit Kohlensäure zu sättigen, wurde der Weg eingeschlagen, auf dem man nach Verlauf eines Jahrhunderts die heutige Vollkommenheit erreicht hat. —

1772 schlug Priestley zuerst vor, Wasser direct mit Kohlensäure zu imprägniren, und im Jahre 1774 erschienen von Bergmann Vorschriften zur künstlichen Darstellung von Selterser- und Pyrmonter-Wasser, welche auf genaue Analysen dieser Wasser gegründet waren; gleichzeitig zeigte er, dass der erfrischende Geschmack der Säuerlinge von der fixen Luft (Kohlensäure) herrühre, wodurch die Alkalien milde gemacht würden. — Von Nooth wurde 1775 Priestley's Methode durch Construction eines eigenen Apparates verbessert, und Meyer, der 1787 in Stettin bereits Selters-Wasser im Grofsen fabricirte, gab Wege an, das Wasser mit Kohlensäure zu übersättigen. In

[1]) Literatur: Tobern Bergmann. Seine Methode, kalte Gesundbrunnen durch Kunst zu bereiten. Svenska Veterskapets Academiens Handlingar for året 1775. — Dychanoy, Essai de d'imiter les eaux min. Par, 1780. — Struve, die künstlichen Mineralwasser. Dresden 1824 — 1826. — Dingler's Polytechnisches Journal. — Journal de Pharmacie. — Bulletin de la société d'encourag.

Paris hatte Paul seit 1799 ebenfalls eine Anstalt zur Fabrikation künstlicher Mineralwasser errichtet, und bediente sich bereits zur Compression des Gases einer Pumpe. — 1815 war es dann Struve, der in Deutschland, und zwar in Dresden, das erste Etablissement dieser Art begründete, und welcher sich die gröfsten Verdienste um die Vervollkommnung der Darstellungsmethoden erwarb, sowie manche schätzbare Beobachtung über die Constitution der Mineralwasser machte. Seitdem sind innerhalb und aufserhalb Deutschlands eine ziemliche Anzahl solcher Anstalten zur künstlichen Bereitung und Nachbildung der von der Natur gelieferten Mineralwasser entstanden, die zum grofsen Theile Zweiganstalten der von Struve in Dresden sind.

Das Emporkommen und die Verbreitung dieser Fabriken scheint den besten Beweis zu liefern, dass das ärztliche Publikum die medicinischen und therapeutischen Wirkungen dieser künstlichen Wasser mit denen der natürlichen identisch findet, während ihre Identität in chemischer und physikalischer Beziehung nicht wohl in Zweifel gezogen werden kann, da die Darstellung der künstlichen Wasser, Hand in Hand gehend mit den Fortschritten der analytischen Chemie, nur auf die genauesten Analysen und sorgfältigsten Beobachtungen der Verhältnisse der natürlichen Wasser basirt ist und vermittelst, zum grofsen Theile sehr sinnreich ausgedachter Apparate ausgeführt wird, die es möglich machen, die Bedingungen bei der Darstellung zu erfüllen, welche die Analyse als nothwendig ergeben hat. — Ob die Constitution, d. h. die Art und Weise, wie die einzelnen Bestandtheile mit einander verbunden sind, in den künstlichen Wassern dieselbe ist, wie es die Analyse in den natürlichen gezeigt hat, darüber kann natürlich eben so wenig entscheidend geantwortet werden, als man zu behaupten im Stande ist, dass die Salze und Substanzen der natürlichen Wasser in diesen gerade so gruppirt und angeordnet seyen, wie sie die Analyse zusammengestellt und berechnet hat. Es liegen bei der Bereitung dieser Wasser nur die Resultate der Analyse vor, welche die Verhältnisse anzeigen, in welchen die resp. Substanzen im Wasser zu lösen sind, während es dann den verschiedenen Salzen überlassen bleibt, sich in dieser Lösung nach ihren resp. Verwandtschaften und Eigenthümlichkeiten zu ordnen und zum Ganzen zu constituiren; aber wenn man, wie sich von selbst versteht, von den Resultaten der Analyse auf die Constitution, und von der Analogie der Resultate zweier Analysen auf die Analogie in der Constitution zweier Wasser schliefst, so kann man wohl auch berechtigt seyn anzunehmen, dass ein künstlich dargestelltes Wasser seine Bestandtheile in derselben Art und Weise angeordnet enthalte, wie ein natürliches, weil die von dem ersteren gemachte Analyse, wobei dieselbe Methode angewandt wurde wie bei der Analyse des letzteren (nach deren Ergebnissen das künstliche freilich gebildet war), in allen Theilen dieselben Resultate lieferte. — Es ist hierzu ein nach der Analyse von Liebig nachgebildetes Friedrichshaller Bitterwasser verwandt, das hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften dem natürlichen nicht nachstand, und das dann auf demselben Wege der Analyse unterworfen wurde, wie das natürliche von Liebig. Darf man von diesem einen Falle auf alle übrigen schliefsen, so muss man die Constitution der künstlichen Wasser auch der der natürlichen analog annehmen.

Um hierüber noch genauere Aufschlüsse zu erlangen, würde das

von Bunsen bei der Analyse des Nauheimer Wassers[1]) eingeschlagene Verfahren mit Erfolg angewendet werden können, wie denn auch schon ein ähnliches von Struve (1826) eingeschlagen, und als dasjenige von ihm erkannt wurde, welches die sichersten und am meisten leitenden Resultate liefere, nach denen man die einzelnen Salze einem nachzubildenden Mineralwasser hinzufügen müsse, um ein dem Naturproducte gleiches Kunstproduct zu erlangen.

Es kann daher bis zu einem gewissen Grade einerlei seyn, ob man z. B. in einem Wasser die in der Analyse vorgeschriebenen Substanzen, als: kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Chlornatrium, schwefelsaures Natron u. s. f. als solche zur Lösung bringt, oder ob man anstatt ihrer etwa Chlormagnesium, Chlorcalcium, kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron anwendet, wenn nur dabei im Auge behalten wird, dass die absoluten Mengenverhältnisse der resp. Basen und Säuren genau in demselben Verhältnisse genommen werden, als die Rechnung sie aus der Analyse ergiebt, indem diese sich dann doch (oder wenigstens aller Wahrscheinlichkeit nach) in derselben Weise im Wasser constituiren, wie es in den natürlichen der Fall ist.

Bei der Zusammensetzung der künstlichen Wasser darf natürlich nicht von den durch die Analyse festgestellten Resultaten abgewichen werden, darf nicht, wie es wohl hie und da geschehen ist oder geschieht, um diesen oder jenen Bestandtheil im Wasser haltbar zu machen, nach Hülfsmitteln gegriffen werden, wodurch man demselben Bestandtheile zuführt, welche die Analyse in ihnen nicht ergeben hat, eben so wenig dürfen aber Willkürlichkeiten in Bezug auf den einen oder anderen Bestandtheil stattfinden, der nur in sehr geringer Menge vorhanden ist und darum vielleicht von den Fabrikanten zur Erleichterung in der Voraussetzung fortgelassen wird, dass durch sein Fehlen den medicinischen Wirkungen kein Abbruch geschehe. Doch darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass man in Bezug auf diesen letzten Fall in einer Hinsicht gezwungen ist eine Ausnahme zu machen; nämlich da, wo es sich um die Einbringung solcher organischen Substanzen handelt, die nicht unter die Kategorie von Quellsäure, Quellsatzsäure und Humussäure gebracht werden können, die vielmehr unter dem allgemeinen Namen von Extractivstoffen oder bituminösen Stoffen, von welchen die letzteren namentlich den Schwefelwassern eigen, und wahrscheinlich in diesen erst beim Verlauf der Analyse, beim Eindampfen, z. B. durch die Einwirkung des Schwefels auf organische Materien, gebildet werden, noch von so unbekannter Natur sind, dass ihre Nachbildung nicht wohl möglich ist. Es ist dies in der That auch der einzige Fall, wo der Natur nicht entsprochen wird und die analytischen Bedingungen bei der Darstellung unerfüllt bleiben. Wie grofs oder wie gering der entstehende Fehler ist, mag hier unentschieden bleiben; es ergiebt sich dies aus der Ansicht, der man darüber huldigt, ob, oder in wiefern diese organischen Substanzen den Wassern eigenthümlich sind oder nicht, und müssen die Entwickelungen solcher Ansichten bei der Charakteristik der natürlichen Mineralwasser ihren Platz finden.

Ein anderer Fall, wo den von der Natur gestellten Ansprüchen bei der Bereitung der künstlichen Wasser nicht immer ganz entsprochen wird,

[1]) Journal für praktische Chemie. Bd. 12, S. 156.

ist der, hinsichtlich der Menge von freier Kohlensäure, welche die nachgebildeten Wasser enthalten; indem die Menge derselben in diesen oftmals diejenige in den natürlichen übersteigt. Obgleich es der Fabrikant in seiner Hand hat, den aus diesem Uebermaafs an freier Kohlensäure entstehenden Fehler zu vermeiden, so liegt ihm doch eine Absichtlichkeit zum Grunde, die eines Theils daher rührt, dass der Laie sich daran gewöhnt hat, die Güte eines künstlichen Wassers nach seiner gröfseren oder geringeren Fähigkeit zu moussiren, abzuschätzen; anderen Theils aber darin, dass ein solcher Ueberschuss an Kohlensäure zuweilen wirkliche Vortheile gewährt, indem bei dem Aufbewahren der Wasser in Flaschen der Korkstopfen nicht immer gleich gut, und zwar erst dann dicht schliefst, wenn er, wie man zu sagen pflegt, angezogen hat, d. h. durch Aufnahme eines Theils Feuchtigkeit angequollen ist. Bis zu diesem Punkte also findet oftmals durch die Poren des Korkes ein Entweichen von Gas Statt, während sie doch ein Hindurchdringen von Wasser nicht gestatten; bei einem von vorn herein angewandten Ueberschuss aber an Kohlensäure gleicht sich dieser Verlust, der in allen Fällen nur gering ist, wieder aus. Ein wirkliches bedeutendes Uebermaafs an Kohlensäure bieten allerdings die sogenannten Luxuswasser, die mehr als erfrischende und belebende Getränke in geeigneten Fällen genossen werden, wie Selterswasser, Sodawasser, Vichy grande grille und einige andere; während dieser Ueberschuss in den zur eigentlichen medicinischen Anwendung kommenden, wie schon erwähnt, entweder nur gering oder, wie z. B. namentlich bei Emser Kränchen, gar nicht vorhanden ist, oder wenigstens nicht vorhanden seyn sollte, weil dieses letztere Wasser gerade häufig von sehr geschwächten Individuen als Medicament genommen wird, bei denen durch die Kohlensäure eine nachtheilige Aufregung erfolgt. — Wenngleich nun beim Entkorken einer Flasche eines solchen im Uebermaafs mit Kohlensäure gesättigten Wassers der gröfsere Theil dieser überschüssigen Kohlensäure entweicht, so bleibt doch im Verhältniss, wie das Uebermaafs grofs oder gering war, noch ein gröfserer oder geringerer Theil desselben in dem Wasser, wodurch sich also ein Unterschied zwischen ihm und dem natürlichen herausgestellt. — Was das Entweichen der freien Kohlensäure einerseits und das Gebundenseyn derselben andererseits betrifft, so glaubte man bemerkt zu haben, dass in den natürlichen Wassern die Kohlensäure fester gebunden sey als in den künstlichen, und dass sie daher aus den letzteren stürmischer und schneller entweiche als aus jenen, sobald der Druck, unter dem sie gesättigt wurden, aufhöre. — Nach den Versuchen aber von Orfila und Soubeiran u. A.[1]) findet kein Unterschied hinsichtlich des langsameren und rascheren Entweichens der Kohlensäure zwischen beiden Statt. — Dieselbe Annahme, bezüglich des Entweichens der Kohlensäure aus den kalten Wassern, machte man auch in Betreff des Entweichens der Wärme aus den Thermen, indem man vermuthete und durch zu Bourbonne les bains angestellte Versuche bestätigt glaubte, dass sich die natürlichen Thermen weniger rasch abkühlten, als die auf künstlichem Wege erzeugten und bis zum erforderlichen Grade erwärmten; jedoch sprechen dagegen die mit dem Karlsbader- und gewöhnlichem Flusswasser vergleichsweise angestellten Versuche von Reufs, Ficinus und Schweigger (Struve, künstliche Mineralwasser II. 1826) welche

[1]) Dictionnaire de méd., T. II., pag. 70.

ergaben, dass gewöhnliches aus der Töpel geschöpftes Flusswasser, das bis zur Temperatur des Sprudels = 59° R. erwärmt worden war, zwar zu Anfang sich etwas rascher abkühlte als das des Sprudels, dass aber gleiche Zeitmengen für beide erforderlich waren, um bis zu der Temperatur des Zimmers, in welchem die Vergleichung vorgenommen worden war, zu erkalten. Später bewies auch Longchamp[1], »dass das Wasser natürlich warmer Quellen und reines Wasser, bei Gleichstellung der äufseren Verhältnisse, auch in gleichen Zeitverhältnissen abkühlten,« und dass bei den Beobachtungen in Bourbonne les bains Fehler begangen worden seyen.

Was nun die Fabrikation der Mineralwasser im Grofsen betrifft, so lässt sich diese nicht wohl ohne eigens dazu construirte Apparate ausführen, und sind zu diesem Zwecke im Laufe der Jahre eine Menge construirt oder Vorschläge zur Construction derselben gemacht, die im Wesentlichen alle zum Hauptzweck haben, das resp. Wasser mit Kohlensäure zu imprägniren; dergleichen Apparate sind angegeben und construirt von Berzelius (siehe dessen Handbuch der Chemie, zur Darstellung von Karlsbader Wasser), Welter, Bramah, Briet, Bakewell, Chaussenot, Gahn u. v. A.[2]), und haben im Laufe der Zeit mannigfaltige Modificationen erlitten, ehe sie die Vollkommenheit der jetzt gebräuchlichen erreicht haben. Es sollen im Folgenden zwei dieser gebräuchlicheren Apparate näher beschrieben werden; betrachten wir aber zuvor im Allgemeinen die Bedingungen, welche erfüllt werden müssen, um eine vollkommene Nachbildung eines Mineralwassers zu erzielen, woraus sich dann von selbst die gröfsere oder geringere Brauchbarkeit des einen oder anderen Apparates ergeben wird.

Leider kann über die Methode der Verfertigung künstlicher Wasser im Detail nichts Näheres mitgetheilt werden, da sie bis jetzt noch Eigenthum der resp. Fabriken ist und als Fabrikgeheimniss betrachtet wird. — Die Aufgabe ist, Auflösungen von Salzen nach bestimmten Bedingungen darzustellen und bis zu einem gewissen Grade mit Kohlensäure zu imprägniren. — Es sind die zur Lösung bestimmten Salze theils solche, die sich direct in Wasser lösen lassen, wie doppelt kohlensaures Natron, Chlornatrium, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaurer Kalk etc., theils solche, wie z. B. die kohlensauren Erden, die, um vom Wasser gelöst zu werden, erst in zweifach kohlensaure Salze verwandelt werden müssen, also als einfach kohlensaure Salze nur unter Mitwirkung von Kohlensäure im Wasser gelöst werden können; ferner enthält eine ziemliche Anzahl von Mineralwassern noch Baryt- und Strontianverbindungen, und zwar neben einem nicht unbedeutenden Gehalte von schwefelsauren Verbindungen, sämmtliche aber eine verhältnissmäfsig bedeutende Menge Kieselsäure, einige daneben noch Fluorverbindungen und schwerlösliche phosphorsaure Erden. Dem gewöhnlichen Verhalten dieser Stoffe nach, hinsichtlich ihres gegenseitigen Reagirens, müssten unlösliche Abscheidungen entstehen; durch eine richtige Anordnung bei Einbringung der Salze, die zersetzend auf einander wirken sollen und

[1]) »Sur la chaleur des eaux naturelles«, Annales de Chim. et de Physique, 1823, Novbr.

[2]) Berzelius, Handbuch der Chemie, Bd. I. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. X. Bulletin de la société d'encour., Juli 1822.

passende Anwendung der Kohlensäure wird die vollständige Lösung dieser schwer löslichen Verbindungen bewerkstelligt. Es sind unter diesen zu lösenden Salzen ferner solche, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, oder in den Schwefelwassern die Schwefelverbindungen, die bei Gegenwart der geringsten Mengen von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, durch Oxydation eine solche Veränderung in ihrer Constitution erleiden, dass sie die Fähigkeit verlieren, in Wasser gelöst zu bleiben, und sich im einen Falle als basische Eisen-Verbindungen ausscheiden, im anderen aber, unter Abscheidung eines Theiles Schwefel, sich aus den Schwefelverbindungen zu Sauerstoffsalzen des Schwefels oxydiren, durch welche Ausscheidungen die Wasser getrübt, an gewissen Bestandtheilen ärmer und dadurch unbrauchbar werden. Es ist also nothwendig, den Einfluss der Luft und des Sauerstoffs durchaus zu entfernen; das Wasser sowohl wie die anzuwendende Kohlensäure müssen von nicht chemisch gebundenem Sauerstoff frei seyn. — Nach den Beobachtungen Pictet's soll nun die atmosphärische Luft im Wasser durch Sättigen desselben mit einer Portion Kohlensäure entfernt werden können, indem man diese erste Kohlensäure, bevor neue in das Wasser eingepumpt wird, entweichen lässt[1]). — Das Wasser selbst, welches zur Darstellung verwendet wird, lässt man am zweckmäfsigsten destillirtes seyn, wie denn auch in den gröfseren Fabriken nur destillirtes Wasser zu diesem Behufe verbraucht wird. Nach dem Henry'schen Gesetze[2]) und den Modificationen, die es durch die Beobachtungen von Saussure und Couërbe erlitten hat, absorbirt ein Volumen Wasser bei dem Drucke von einer Atmosphäre, oder nach Wrede (der nachgewiesen hat, dass die Kohlensäure nur bis zu $1/_3$ Atmosphärendruck dem Mariotte'schen Gesetze folgt) bei dem Druck von $1/_3$ Atmosphäre 1 Volum Kohlensäure. Bei steigendem Druck absorbirt das Wasser ebenfalls ungefähr ein dem seinigen gleiches Volum an Kohlensäure. Indessen nimmt die Absorptionsfähigkeit desselben mit steigendem Drucke, also auch bei zunehmender Dichtigkeit der Kohlensäure ab, und zwar so, dass nach Couërbe[3]) ein Volumen Wasser bei einem Drucke von 7 Atmosphären nicht mehr die von 7 Volum zu einem Volumen verdichtete Menge an Kohlensäure absorbirt, sondern nur 5 Volume derselben unter gewöhnlichem Druck, oder $5/_7$ des Volums, das durch Verdichtung von 7 Volumen Kohlensäure unter einem Druck von 7 Atmosphären entstanden ist. Man hat also in einem, unter Berücksichtigung dieser, von Henry, Saussure, Couërbe und Wrede festgestellten Gesetze, construirten Manometer ein Mittel, genau die Menge der von einem Volumen Wasser bei der Bereitung absorbirten Kohlensäure zu bestimmen.

Nun sind aber zum Beispiel enthalten nach der Analyse von:

		freie Kohlensäure
Bauer	in 1 Pfd. des Wildunger Stadtbrunnens . . .	38,2 C.Z.
	bei einer Temperat. von + 8,3⁰R.	
»	in 1 Pfd. des Kissinger Rakoczy	26,85 »
	bei einer Temperat. von + 9⁰R.	

[1]) Bd. I, pag. 45 dieses Werkes. Art. Absorption. Gilbert's Annalen Bd. 28. pag. 414.

[2]) Siehe Art. Absorption, Bd. I dieses Werkes, pag. 31, und Art. Kohlensäure Bd. IV, pag. 460 und 461.

[3]) Siehe Art. Kohlensäure, Bd. IV, pag. 461.

		freie Kohlensäure
Varrentrapp	in 1 Pfd. des Driburger Wassers	41,65 »
	bei einer Temperat. von + 8⁰,75	
Liebig	in 1 Pfd. der Homburger Elisabethquelle . . .	48,00 »
	bei einer Temperat. von + 10⁰	
Berzelius	in 1 Pfd des Karlsbader Sprudels	11,85 »
	bei einer Temperat. von + 60⁰ R.	

Wird ferner 1 Pfd. Wasser im Mittel bei obigen Temperaturen angenommen zu = 26,19 Cub. Z., so ergiebt sich hieraus, dass, abgesehen von den Abweichungen des Verhaltens der Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze und der Absorptions-Fähigkeit des Wassers gegenüber, in keinem dieser Wasser eine Kohlensäuremenge enthalten ist, die für ein Volum Wasser einem Volumen Kohlensäure von zwei Atmosphären Dichtigkeit entspräche, sondern noch darunter ist, ja beim Karlsbader noch nicht einmal 1 Volum bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck entspricht[1]). Es würde also ein, nur in der gewöhnlichen Weise, ohne die vorhin hervorgehobenen Correctionen construirtes Manometer schon hinreichende Dienste thun, indem die Fehler und Unregelmäſsigkeiten erst bei höheren Druckgraden eintreten, und diejenigen, die bei diesem geringen Drucke entstehen, insofern als irrelevant betrachtet werden können, als auch die natürlichen Wasser, je nach den verschiedenen Jahreszeiten, Abweichungen zeigen.

Bei den schon oben erwähnten Wassern, deren Kohlensäuregehalt den durch die Analyse der natürlichen gefundenen übersteigt, kommt es ohnehin nicht darauf an, mit Genauigkeit ein bestimmtes Quantum von Kohlensäure in ihnen zu condensiren, und pflegt man solche, zu moussirenden Getränken bestimmte, mit einem Maximum an Kohlensäure zu versehen, das seine Grenze da hat, wo die Haltbarkeit der Flaschen, in denen es aufbewahrt werden soll, anfängt aufzuhören; solche werden durchschnittlich unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt.

Sowie das Wasser aber vollkommen luftfrei seyn muss, so ist dies in derselben Weise von der Kohlensäure erforderlich. Sie wird entweder entwickelt aus Marmor, und dann wendet man wohl zur Zersetzung Salzsäure an, oder aus gemahlener Kreide, oder, namentlich in neuerer Zeit, aus Magnesit, welches letztere Material, da man in den letzten beiden Fällen Schwefelsäure zur Zersetzung anwendet, Bittersalz als Nebenproduct liefert. In allen Fällen ist die so dargestellte Kohlensäure (am meisten aber ist dies bei der aus Kreide der Fall), von riechenden Stoffen begleitet, die sich namentlich im Geschmack der Wasser auf eine empfindliche Weise wieder zu erkennen geben; von diesen, sowie von der ihr beigemengten Luft, muss sie durchaus, um ein gutes Resultat zu erzielen, durch geeignete Waschungen in verschiedenen Medien befreit werden[2]). Nachdem sie auf diese Weise zur weiteren Verwendung tauglich geworden ist, tritt sie in ein geeignetes Reservoir, ein Gasometer, von wo sie je nach der Construction der Apparate, entweder direct — und dann befindet sie sich im Gasometer unter

[1]) Bd. I. pag. 46. Daltons Versuche und Resultate über den Einfluss der Temperatur auf die Absorption.

[2]) Die Art und Weise, eine vollkommen von jeden Nebengeruche und Geschmacke freie Kohlensäure zu erzielen, wird von den Fabrikanten als, zum Fabrikgeheimniss gehörig, betrachtet.

		freie Kohlensäure
Varrentrapp	in 1 Pfd. des Driburger Wassers bei einer Temperat. von + 8°,75	41,65 »
Liebig	in 1 Pfd. der Homburger Elisabethquelle . . . bei einer Temperat. von + 10°	48,00 »
Berzelius	in 1 Pfd des Karlsbader Sprudels bei einer Temperat. von + 60° R.	11,85 »

Wird ferner 1 Pfd. Wasser im Mittel bei obigen Temperaturen angenommen zu = 26,19 Cub. Z., so ergiebt sich hieraus, dass, abgesehen von den Abweichungen des Verhaltens der Kohlensäure dem Mariotte'schen Gesetze und der Absorptions-Fähigkeit des Wassers gegenüber, in keinem dieser Wasser eine Kohlensäuremenge enthalten ist, die für ein Volum Wasser einem Volumen Kohlensäure von zwei Atmosphären Dichtigkeit entspräche, sondern noch darunter ist, ja beim Karlsbader noch nicht einmal 1 Volum bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck entspricht[1]). Es würde also ein, nur in der gewöhnlichen Weise, ohne die vorhin hervorgehobenen Correctionen construirtes Manometer schon hinreichende Dienste thun, indem die Fehler und Unregelmäfsigkeiten erst bei höheren Druckgraden eintreten, und diejenigen, die bei diesem geringen Drucke entstehen, insofern als irrelevant betrachtet werden können, als auch die natürlichen Wasser, je nach den verschiedenen Jahreszeiten, Abweichungen zeigen.

Bei den schon oben erwähnten Wassern, deren Kohlensäuregehalt den durch die Analyse der natürlichen gefundenen übersteigt, kommt es ohnehin nicht darauf an, mit Genauigkeit ein bestimmtes Quantum von Kohlensäure in ihnen zu condensiren, und pflegt man solche, zu moussirenden Getränken bestimmte, mit einem Maximum an Kohlensäure zu versehen, das seine Grenze da hat, wo die Haltbarkeit der Flaschen, in denen es aufbewahrt werden soll, anfängt aufzuhören; solche werden durchschnittlich unter einem Druck von 4 bis 5 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt.

Sowie das Wasser aber vollkommen luftfrei seyn muss, so ist dies in derselben Weise von der Kohlensäure erforderlich. Sie wird entweder entwickelt aus Marmor, und dann wendet man wohl zur Zersetzung Salzsäure an, oder aus gemahlener Kreide, oder, namentlich in neuerer Zeit, aus Magnesit, welches letztere Material, da man in den letzten beiden Fällen Schwefelsäure zur Zersetzung anwendet, Bittersalz als Nebenproduct liefert. In allen Fällen ist die so dargestellte Kohlensäure (am meisten aber ist dies bei der aus Kreide der Fall), von riechenden Stoffen begleitet, die sich namentlich im Geschmack der Wasser auf eine empfindliche Weise wieder zu erkennen geben; von diesen, sowie von der ihr beigemengten Luft, muss sie durchaus, um ein gutes Resultat zu erzielen, durch geeignete Waschungen in verschiedenen Medien befreit werden[2]). Nachdem sie auf diese Weise zur weiteren Verwendung tauglich geworden ist, tritt sie in ein geeignetes Reservoir, ein Gasometer, von wo sie je nach der Construction der Apparate, entweder direct — und dann befindet sie sich im Gasometer unter

[1]) Bd. I. pag. 46. Daltons Versuche und Resultate über den Einfluss der Temperatur auf die Absorption.

[2]) Die Art und Weise, eine vollkommen von jeden Nebengeruche und Geschmacke freie Kohlensäure zu erzielen, wird von den Fabrikanten als, zum Fabrikgeheimniss gehörig, betrachtet.

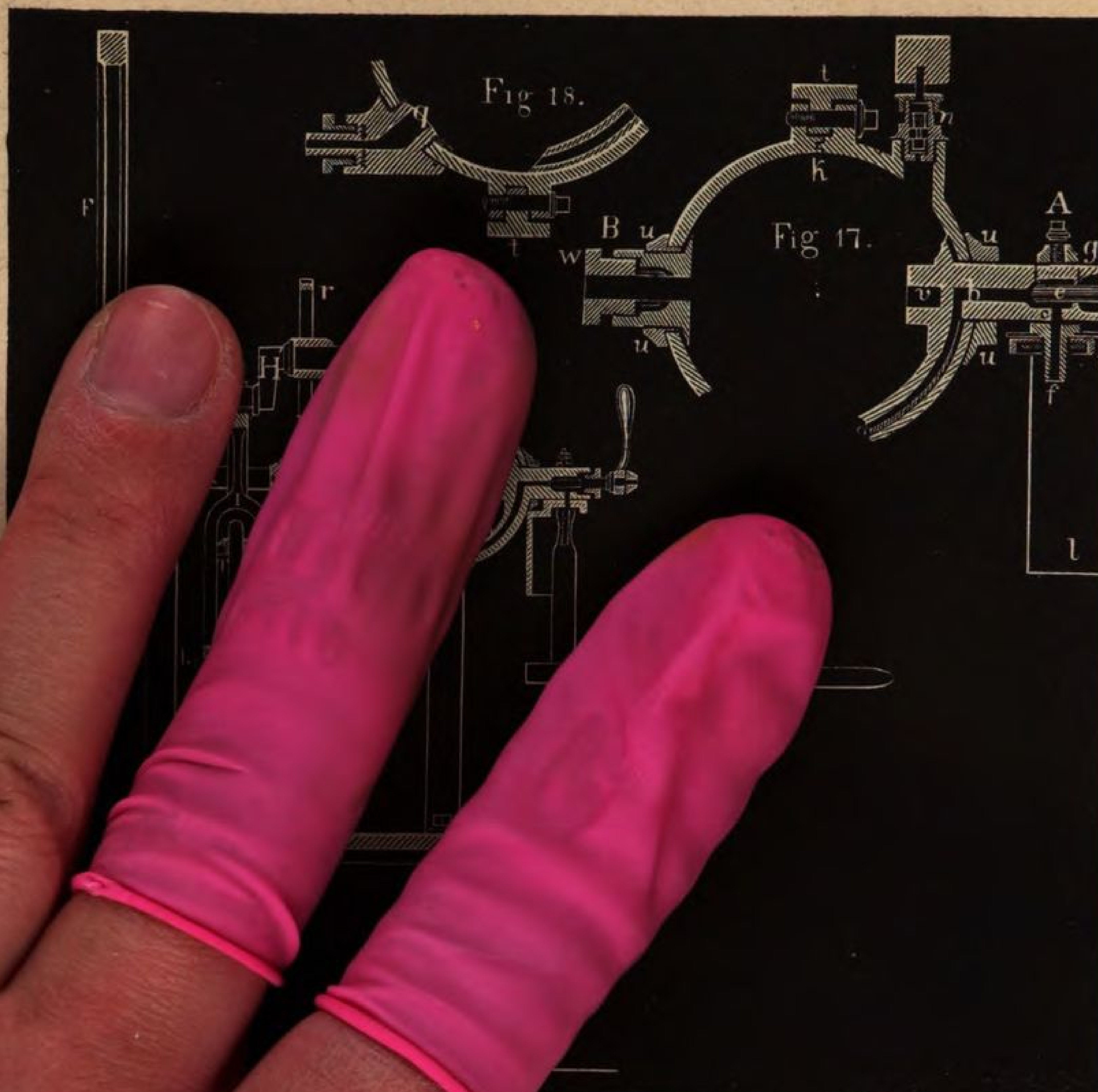
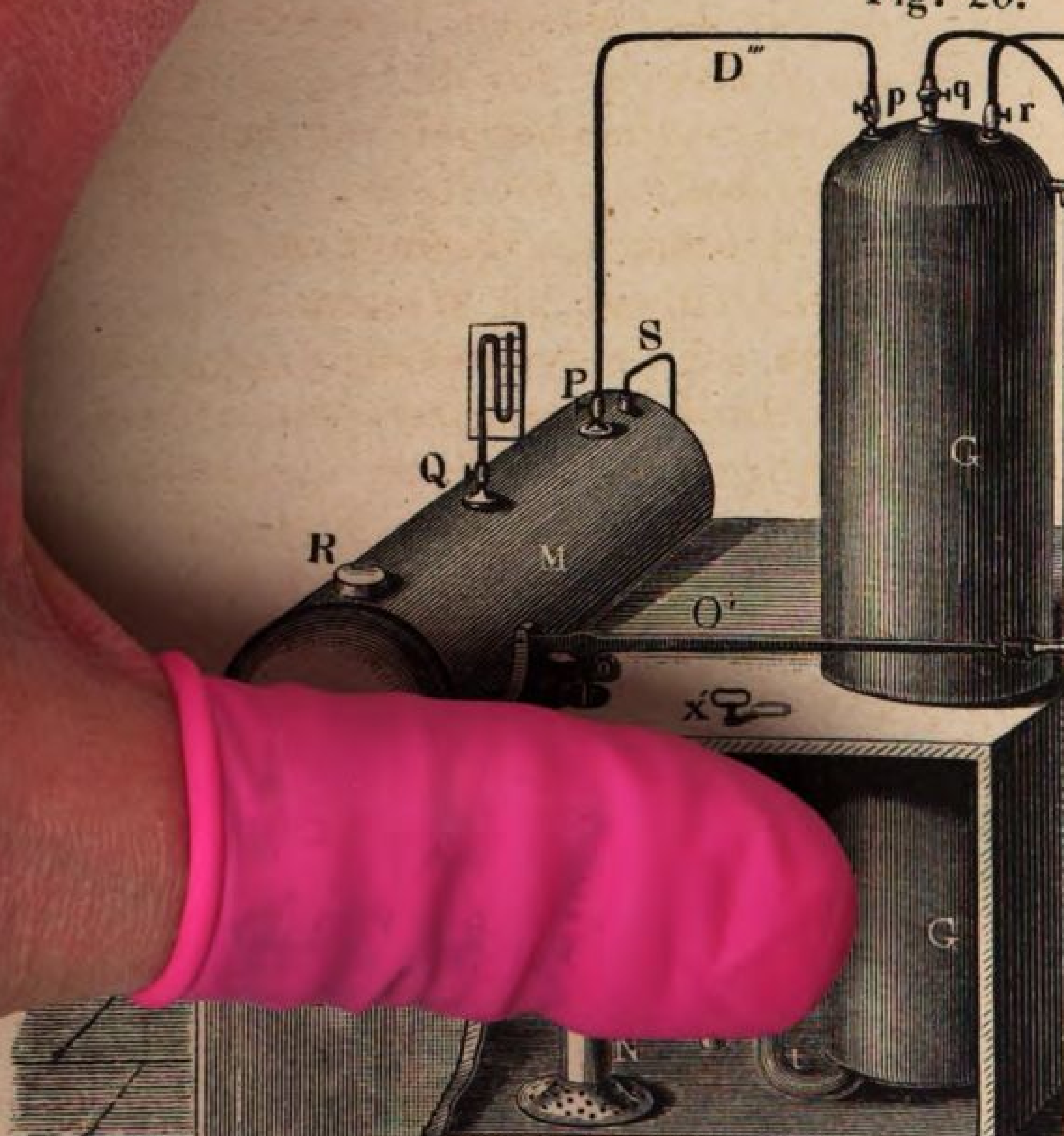


Fig 18.

Fig 17.

Fig. 20.



demselben Druck wie der ist, unter dem die Sättigung des Wassers vor sich geht — zu dem mit Kohlensäure zu sättigenden Wasser gelangt, oder durch Pumpen und die nöthigen Ventilationen an den Ort ihrer Bestimmung geführt wird. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die Lösung der verschiedenen Salze im Wasser bereits bewerkstelligt seyn muss, ehe die vollständige Sättigung desselben mit Kohlensäure bis zu dem vorgeschriebenen Grade vollzogen wird, sowie denn dieses Einbringen der in dem Wasser erforderlichen Menge an freier Kohlensäure immer als Schlussact in der Reihe der vorzunehmenden Proceduren zu betrachten ist.

Wie die Lösungen der Salze in den Wassern bewerkstelligt werden, als was für Verbindungen, und in welcher Reihenfolge sie nacheinander eingebracht werden müssen, darüber kann hier aus dem oben angeführten Grunde Nichts weiter gesagt werden; nur bleibe es nicht unerwähnt, dass es nicht gleichgültig ist, in welcher Aufeinanderfolge und Form die verschiedenen Salze oder deren Lösungen dem Wasser zugesetzt werden, wenn man ein Product erzielen will, das dem natürlichen im Geschmack und sonstigen Eigenschaften vollkommen gleich sey.

Es ergiebt sich nun aus dem bisher Gesagten, dass, wenn die Ingredienzien ihrem Zwecke vollkommen entsprechend zubereitet sind, die ganze Arbeit in drei Abtheilungen zerfällt:

1) die Darstellung der Kohlensäure;
2) die Lösung der Salze im Wasser und
3) die Sättigung der Lösung mit der erforderlichen Menge Kohlensäure.

Diese drei Punkte liefern aber auch zugleich die Anhaltspunkte für das Princip, wonach die Construction eines zweckmäfsigen Apparates einzurichten ist. — Seine Hauptbedingungen sind:

1) ein zweckmäfsiges Gefäfs zur Entwickelung der Kohlensäure, mit den dazu gehörigen, nothwendigen Waschgefäfsen,
2) ein Gasometer für die Aufnahme der zu verwendenden Kohlensäure, verbunden mit einem Pumpwerk zur Compression und Fortschaffung des Gases;
3) ein Mischungsgefäfs, in welchem die Lösungen, resp. Mischungen der Lösungen, mit Wasser, das Sättigen des Letzteren mit Kohlensäure etc. vorgenommen werden, und das verbunden seyn muss mit einem Messapparat (Manometer), wonach die Menge der eingeführten Kohlensäure zu bestimmen ist, und endlich einer geeigneten Vorrichtung zum Ablassen des fertigen Mineralwassers.

Aufserdem ist es natürlich erforderlich, dass diese einzelnen Stücke in zweckmäfsiger Proportion und Verbindung angebracht, und besonders gegen das Eindringen von Luft in allen ihren Theilen geschützt sind.

Die hierunter zunächst zu beschreibenden Apparate erfüllen mehr oder weniger diese Bedingungen, unterscheiden sich aber dadurch wesentlich von einander, dass in dem Bramah'schen Wasser und Kohlensäure gleichzeitig durch eine und dieselbe Pumpe in das eigentliche Sättigungsgefäfs geführt werden, wodurch bei diesem Apparate natürlich noch ein Behälter erforderlich wird für das schon bis zur Sättigung vorbereitete Wasser. Dieser Apparat arbeitet ununterbrochen fort, d. h. in dem Condensationsgefäfs desselben bleibt die mit Kohlen-

säure zu sättigende Flüssigkeit in gleicher Menge zur Sättigung vorhanden, indem die Pumpe immer in demselben Maafse wieder Kohlensäure und Wasser zuführt, als durch den Hahn auf Flaschen gezogen wird.

Bei dem zweiten Apparate findet ein solches Sichgleichbleiben des Standes der Flüssigkeit im Condensator nicht Statt, sondern die in ihm erzeugte Menge kohlensäurehaltigen Wassers wird bis auf den letzten Tropfen daraus abgezogen und dann die ganze Operation wieder von Neuem begonnen.

1. Der Apparat von Bramah, wie er in seiner ursprünglichen Form von demselben construirt und im Bulletin de la Société d'encour., 1822[1]) ausführlich beschrieben worden ist, wird durch Fig. 15, 16, 17 und 18 versinnlicht. — Er besteht in dieser Form aus folgenden Haupttheilen:

A. Der Kohlensäure-Generator *A* (Fig. 15) und das in diesen gestülpte Gasometer *B*, durch dessen Boden der Stiel *c* eines Rührscheits geht, neben welchem sich ein Hahn *b* befindet, um die in dem Gasometer befindliche Luft beim Niedergehen desselben entweichen zu lassen. Das Gasometer nimmt hier die Kohlensäure unmittelbar nach der Entwickelung auf, und es mündet in dasselbe oberhalb der in *A* stehenden Flüssigkeit, ein Rohr *e*, das durch den Boden von *A* eintritt und bestimmt ist, die Kohlensäure dem Gasometer zu entführen. Dieses Rohr setzt sich nach der anderen Seite hin, *h* (Fig. 15), bis zu der an dem Stiefel der Pumpe *D* befindlichen Ventilkammer *b* (Fig. 16) fort (wo es angedeutet und mit *h* bezeichnet ist), und ist mit einem Hahn *i* (Fig. 15) versehen, durch dessen Oeffnen oder Schliefsen man es in der Gewalt hat, die Mengen der Kohlensäure, die von der Pumpe aufgesogen werden sollen, zu reguliren. — Dieser Entwickelungs-Apparat kann bei den heute gestellten Ansprüchen natürlich nicht maafsgebend seyn, aber es lässt sich mit dem ganzen übrigen Apparate sehr zweckmäfsig, und ohne besondere Schwierigkeiten, ein vollkommnerer Entwickelungs-Apparat, etwa der bei der zweiten Maschine beschriebene, verbinden.

B. Der zweite Haupttheil, das Gefäfs C (Fig. 15), welches die mit Kohlensäure zu imprägnirende Flüssigkeit, also die Lösung der resp. Salze in Wasser, enthält, steht ebenfalls, sowie das Gasometer durch ein Rohr *h* (Fig. 15) mit dem Stiefel der Pumpe in Verbindung; dieses Rohr trägt wie jenes einen Hahn *i*, durch dessen Oeffnen oder Schliefsen hier die beim Arbeiten der Pumpe aufgesogene Menge tropfbarer Flüssigkeit regulirt wird, wie durch jenen die des Gases.

C. Die Pumpe. — Der Stiefel der Pumpe *D* (Fig. 16) ist von Messing oder Kupfer und hat einen breiten messingenen Ring *X*, womit er auf einem eisernen Riegel *Y* des Gestelles der Maschine befestigt wird, oben bei *Z* ist er durch eine aufgeschraubte messingene Kapsel, in der sich auch die Ventilkammer *b* befindet, geschlossen, und steht mit dieser durch die in der Kapsel befindliche Röhre *a* in Verbindung. In der Ventilkammer befinden sich zwei Ventile *c* und *d*, die sich beide in der Richtung von Unten nach Oben öffnen, von denen aber das Ventil *d* höher liegt als das Ventil *c*, und bestimmt ist, die Oeffnung der Röhre *e*, die zum Condensator führt, zu schliefsen. Unter dem Ventil *c* treten von jeder Seite die resp. vom Wasserbehälter und vom Gasometer kommenden Röhren *h* ein. Wird nun durch das

[1]) Siehe auch Dingler's polytechnisches Journal, Bd. X

Hinausgehen des Stempels aus dem Stiefel in diesem ein luftverdünnter Raum gebildet, so heben die durch die Röhren *h* eintretenden Flüssigkeiten das Ventil *c*, das Innere des Stiefels füllt sich, in dem Verhältniss wie die Hähne *ii* (Fig. 15) gestellt sind, mit Kohlensäure und Wasser, welche beim Zurückgange des Stempels auf das Ventil *c* drücken und es schliefsen, dagegen aber unter das Ventil *d* drückend, dieses heben und so durch das Rohr *e* in den Condensator *E* gepresst werden. — Der Stempel oder Kolben der Pumpe, der in dem Stiefel geht, ist ein Cylinder von Kupfer *N*, der in dem Stiefel *D* von unten eingeführt ist und in der durch die Schraube *V* fest eingeschraubten, ledernen Manschette *u* luftdicht geht. Wie ihn die Zeichnung darstellt, hat er das Maximum seines Niederganges erreicht und steht im Begriff, wieder in den Stiefel *D* zurückzugehen und die bei seinem Niedergange durch *e*, *h* u. *c* eingesogenen Flüssigkeiten durch *d* u. *e* weiter zu drücken. — Seine Bewegung erhält er durch Drehung des Schwungrades *F*, dessen Axe *H* in dem obersten Theile des Gestelles, das die einzelnen Theile verbindet, bei *zz* in den Lagern geht. Diese Axe ist mit einem doppelten Krummzapfen *HH'* versehen, den bei *K* der Stiel einer Gabel *J* mit einer Hülse umfasst; die Arme dieser Gabel sind bei *L* durch einen Bolzen, der durch ihre durchlöcherten Enden und die Mitte eines zu dem Rahmen des Kolbens gehörigen Riegels *O* geht, an diesem Rahmen befestigt, wodurch, bei Drehung der Welle *H*, das Auf- und Niedergehen des Stempels bewirkt wird.

Diesen mit dem Stempel verbundenen Rahmen sieht man in Fig. 15 als ein die ganze Pumpe umschliefsendes Rechteck, welches aus zwei Riegeln *OO* besteht, welche durch Säulchen *PP* mit einander verbunden sind.

Durch die Mitte des unteren der Riegel *O* geht das Ende des Stempels *N*, sowie durch die Enden des Riegels die der Säulchen *P*, welche an dem Riegel alle drei durch die Schrauben *Q* befestigt sind; die anderen beiden Enden der Säulchen *P* gehen durch die Enden des oberen Riegels *O* und sind hier ebenfalls durch Schrauben *Q* befestigt. In der Mitte dieses oberen Riegels *O* sind an den Seiten die Arme der Gabel *J*, wie oben beschrieben, befestigt, wodurch die Verbindung dieses ganzen Gestänges mit der Bewegung des Krummzapfens an der Welle *H* hergestellt wird. Zwischen den Armen der Gabel *J* (Fig. 16) befindet sich auf der Mitte des oberen Riegels *O* noch eine Lenkstange *R*, die durch ein mit Kupfer gefüttertes Loch, das sich in einem festen Theile *T* des Gestells der Maschine befindet, perpendiculär auf- und niedergeht, wodurch das ganze Gestänge mit dem Kolben *N* die Führung erhält.

D. Der vierte Haupttheil der Maschine ist der kugelförmige Condensator *E* (Fig. 15 und 16), worin Wasser und Kohlensäure enthalten sind, und die Imprägnation des ersteren mit der letzteren bewerkstelligt wird. — Dieser Condensator ist aus dickem, stark verzinntem Kupfer verfertigt und besteht zunächst aus zwei halbkugelförmigen Stücken, deren jedes da, wo es gegen das andere gesetzt wird, einen ringförmigen Reifen oder Lappen hat, durch welche vermittelst 12 Bolzen (Fig. 15) die beiden Halbkugeln fest gegen einander geschraubt werden; ein gusseiserner Reifen *t* (Fig. 17 und 18), zu dem Gestell der Maschine gehörig, worin der Condensator vermittelst vier anderer Schrauben befestigt wird, umschliefst dann den ganzen Umfang des Condensators da, wo die beiden Halbkugeln zusam-

mengefügt sind, in der Weise, wie dies bei *k*, Fig. 17, im Durchschnitt ersichtlich ist. An der einen der Halbkugeln befindet sich das Ventil *n* (Fig. 16 und 17) und der zum Ablassen des Wassers aus dem Condensator bestimmte Hahn; an der anderen die Einmündung der von der Pumpe kommenden Speiseröhre *e* und die Oeffnung, durch welche die Welle des in dem Condensator befindlichen, durchlöcherten Rührscheits *m* (Fig. 16) austritt.

Das Ventil befindet sich in einer auf dem Condensator festgelötheten Büchse, Fig. 17, und ist von der gewöhnlichen Construction der Sicherheitsventile nicht verschieden; der Stiel der Ventilklappe tritt durch die Oeffnung einer aufgeschraubten Messingkappe und ist mit Gewichten beschwert, deren Wirkung so weit gesteigert werden darf, dass es erst bei einem Drucke von 6 — 7 Atmosphären keinen Widerstand mehr leistet. — Der luftdichte Verschluss bei den anderen drei Oeffnungen ist auf die Weise bewirkt, dass von dem Inneren des Condensators nach Aufsen hinaus, Büchsen durch die Wände des Condensators geschraubt werden, die an dem Ende, das innerhalb des Ballons bleibt, mit einem Kragen versehen sind, der nach Zwischenlegung eines Leder- oder Bleiringes fest gegen die innere Wand des Ballons drückt, wenn eine auf dem aufserhalb des Ballons sich befindenden und mit Schraubengängen versehenen Theile der Büchse aufgeschraubte Schraubenmutter stark angezogen wird, wie dies in *u*, Fig. 17, ersichtlich ist.

Der Ablasshahn *A*, Fig. 17, ist ein Kegel- oder Stöpselventil, versehen mit der Röhre *a*, die bis auf den Grund des Condensators ragt und andererseits in den Hohlraum der Büchse *b* übergeht; dieser endigt mit einer conischen Erweiterung, wohinein der ebenfalls conische Stöpsel *e* sich vertieft und genau schliefst; der Theil *e* des Stöpsels ist schlicht, während in dem anderen, an dem sich die Handhabe *d* befindet, ein Schraubengewinde mit weiten Gängen eingeschnitten ist. Der ganze Stöpsel geht in einer mit Liderung versehenen Stopfbüchse, die den luftdichten Verschluss bewirkt. Bei *c* ist die Büchse des Hahns bis zu dem inneren Hohlraum desselben durchbohrt, um die aus der durch das Rückwärtsschrauben des Stöpsels geöffneten Röhre *a* herausdringende Flüssigkeit abfliefsen zu lassen. Das Stück *g*, an welchem die Röhre *f* angebracht ist, bildet einen metallenen Reif, der so auf die Büchse des Hahns geschoben ist, dass die Röhre *f* genau unter die seitliche Durchbohrung *e* desselben zu stehen kommt, als dessen Fortsetzung sie zu betrachten ist. Oben in dem Theile *g*, der Röhre *f* gegenüber, befindet sich eine Schraube, die, wenn das ganze Stück seine richtige Stellung eingenommen hat, beim Anziehen auf die Büchse des Hahns drückt und dadurch die Röhre *f* vermittelst eines zwischengelegten Kautschuckringes luftdicht gegen den Rand der Oeffnung *c* presst. Die Röhre *f* ist nur kurz und aufsen mit Schraubengängen versehen, vermittelst welcher auf sie eine mit einem Ringe von Kautschuck gefütterte messingene Kapsel *i* aufgeschraubt wird. Die Röhre *f* wird in die Oeffnung des Halses der zu füllenden Flaschen gebracht, die auf den einen Arm des Schwengels *n* (Fig. 16) gestellt werden, der sich in einem Charniere dreht und durch das Stück *p* an einem gusseisernen Theile *Y* des Gestells der Maschine durch Schrauben befestigt ist. Dieser Schwengel dient dazu, die Mündung des Halses der Flasche fest gegen den die Röhre *f* umgebenden Kaut-

schuckring zu drücken und dadurch das Entweichen von Gas zu verhindern. Da bei dieser Art und Weise, die Flaschen zu füllen, für die in diesen enthaltene Luft kein Ausweg angebracht ist, so muss dieselbe durch ein geschicktes Lüften des Halses der Flasche in Freiheit gesetzt werden. Ist die Flasche gefüllt, so wird der Hahn geschlossen, der Schwengel *n* losgelassen, die Flasche rasch unten weggezogen und mit der Hand verkorkt. — Ein geschickter Arbeiter kann auf diese Weise in einem Tage 1000 bis 1500 Flaschen füllen.

An dem Hahn *A*, Fig. 17, befindet sich noch das Stück *l*, ein Theil eines metallenen Cylinders, der über der Kapsel *i* befestigt, bis über die zu füllenden Flaschen hinuntergeht, drehbar und bestimmt ist, bei dem nicht seltenen Zerspringen der Flaschen während des Füllens, den Arbeiter vor Verletzungen zu schützen.

Die Welle des in dem Condensator sich befindenden Rührscheits *m* hat innerhalb des Condensators ihr Zapfenlager in *o*, Fig. 16 und 17; auf der anderen Seite tritt sie durch die Büchse *B* aus dem Condensator heraus; um hier einen luftdichten Verschluss zu erlangen, geht sie durch eine Stopfbüchse, in der gegen sie, durch die Schraube *w*, Fig. 16 und 17, befestigt, ein umgefalzter Lederring drückt; der andere Zapfen dieser Welle geht in einem Lager, das sich an dem gusseisernen Gestelle der Maschine befindet. — Diese Welle trägt ein Sternrad *y*, in das die Zähne eines andern, Fig. 16, eingreifen, welches sich an der verlängerten Axe des Schwungrades befindet, so dass also durch Drehen des letzteren nicht nur die Pumpe, sondern durch Vermittlung der Räder *y* und *r* auch das Rührscheit in dem Ballon in Bewegung gesetzt, und dadurch die Absorption der Kohlensäure begünstigt wird.

Das Speiserohr *e* steht in der Weise wie Fig. 17 und 18 zeigen mit dem Condensator in Verbindung.

Die sämmtlichen einzelnen Theile der Maschine befinden sich auf einem gusseisernen Gestelle, das aus zwei gleichen Theilen *u'*, Fig. 15, besteht, die durch die Riegel *v* vermittelst Schrauben vereinigt werden. Die vier schiefen Säulen *a'* stehen jede auf einem Fufs, der mit zwei Schrauben versehen ist, um die ganze Maschine damit an ihrem Standpunkte zu befestigen.

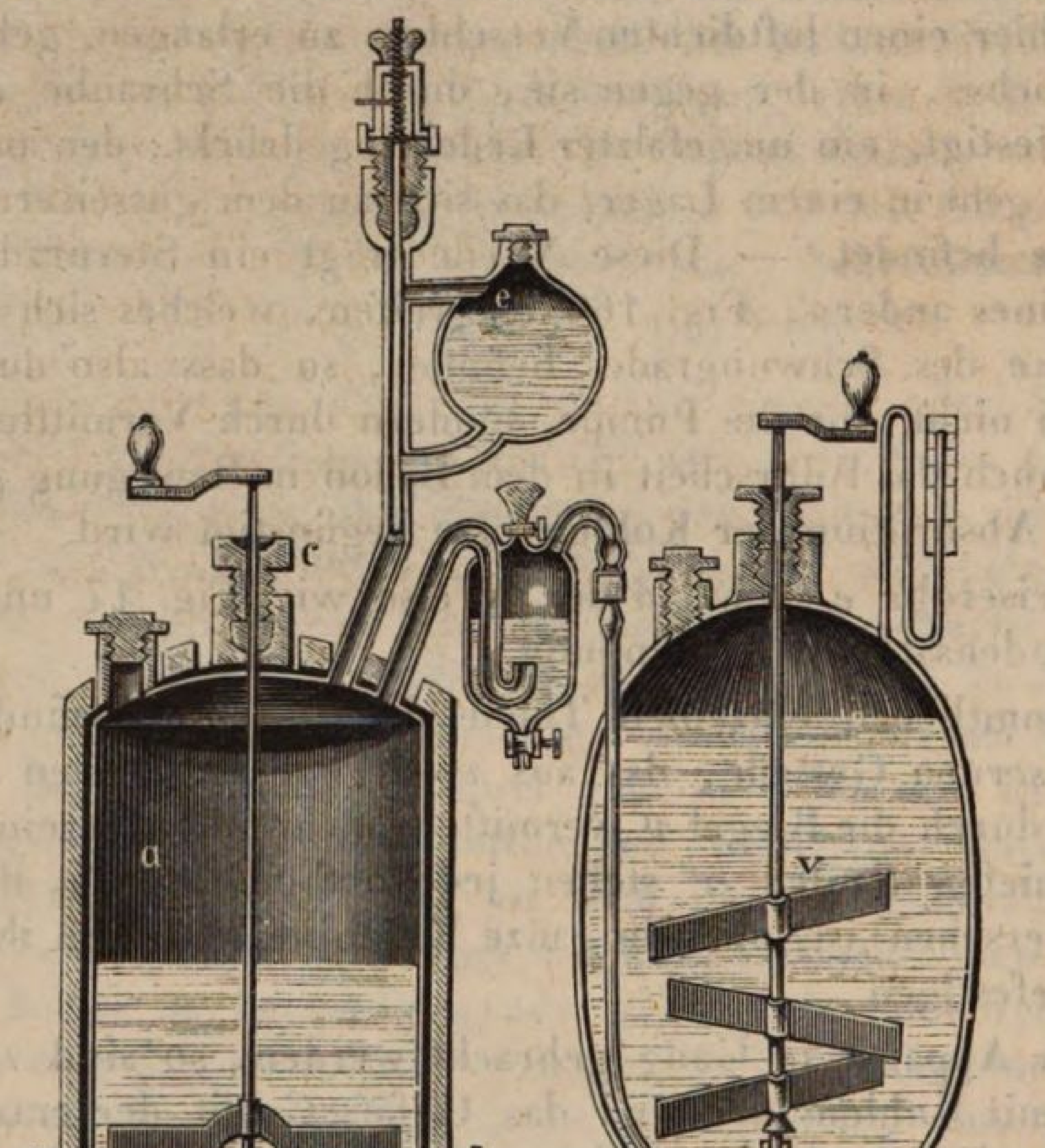
Soll der Apparat in Gang gebracht werden, so sind zunächst das Gasometer mit Kohlensäure und das Gefäfs *C* mit der entsprechenden Salzlösung zu füllen; dann, nachdem der Hahn *i*, der sich an dem vom Gasometer zur Pumpe führenden Rohre *h* befindet, geöffnet worden ist, wird die Pumpe durch Drehen des Schwungrades in Thätigkeit gesetzt; dadurch füllt sich zunächst der Condensator mit Kohlensäure, welche man durch den Hahn oder das Ventil aus diesem wieder entweichen lässt, so lange bis man überzeugt seyn kann, dass der Condensator keine Luft mehr enthalte; dann schliefst man Hahn und Ventil, bringt eine Portion Kohlensäure, und darauf durch Oeffnen des Hahnes *i* an dem vom Gefäfse *C* zur Pumpe führenden Rohre auch die Salzlösung in den Condensator. Durch Probiren muss nun gefunden werden, welche Stellung man den Hähnen *i* zu geben habe, damit Wasser und Kohlensäure in den gewünschten Verhältnissen in den Condensator gelangen, d. i., dass derselbe zu etwa zwei Drittheilen mit Wasser gefüllt erhalten werde, welches darin unter einem Drucke von circa 5 bis 6 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt werden mufs.

Wo Apparate dieser Construction zur Fabrikation in bedeutendem Maafse angewandt werden, bewerkstelligt man zweckmäfsig die Drehung des Schwungrades durch eine kleine Dampfmaschine. — Es qualificirt sich dieser Apparat namentlich zur Darstellung von Selterswasser, Sodawasser, Limonades gazeuses und anderen moussirenden Getränken dieser Art, während zur wirklichen Nachbildung von Mineralwassern, wobei es auf grofse Genauigkeit ankommt, zweckmäfsiger der nun zu beschreibende Apparat angewandt wird.

Das Verfahren, welches bei Anwendung dieses zweiten Apparates eingeschlagen wird, pflegt man wohl mit dem Namen der Genfer Methode zu bezeichnen, und es ist diejenige, wobei die oben angegebene Beobachtung Pictet's gemacht wurde.

Den Ausgangspunkt für diesen Apparat bietet ein in Fig. 19 dargestellter, dessen Einrichtung theils aus der Zeichnung, theils aus dem Folgenden klar werden wird:

Fig. 19.



a ist der Kohlensäure-Generator mit

e, einem Behälter für die Säure, um sie langsam in *a* fliefsen lassen zu können;

o ist ein Waschgefäfs und

v der Condensator oder das Mischungsgefäfs. Durch zweckmäfsige Zusätze und Modificationen, in neuester Zeit namentlich durch Mackensen und Pollstorf, ist aus diesem der nun folgende Apparat in seiner heutigen Anwendung, und wie er durch die Zeichnungen Fig. 20, 21 u. s. w. versinnlicht wird, entstanden.

Er besteht seinen Hauptheilen nach aus einem Kohlensäure-Entwickelungsapparate, einem Gasometer, einer Pumpe zum Comprimiren des Gases und dem Mischungsgefäfse, in dem das resp. Wasser und die

Kohlensäure zusammengebracht werden. Fig. 20 giebt eine Totalansicht dieses Apparates; wir wollen ihn bei seiner Beschreibung in drei Abtheilungen betrachten.

Der Kohlensäure-Entwickelungsapparat *B*, Fig. 20, besteht aus dem Kohlensäuregenerator und den Waschgefäfsen, welche zusammen von der Tafel des Tisches *A* getragen werden, in der sich ein rundes Loch befindet, durch welches der Körper des Kohlensäuregenerators *B* hindurchgesenkt wird. Dieser Generator, den Fig. 21 im Durchschnitt zeigt, besteht zunächst aus zwei Stücken: dem eigentlichen Körper *B*, der ein etwa 1½′ — 2′ langer und ungefähr ¾′ — 1′ im Durchmesser haltender Cylinder von starkem Kupferblech oder Gusseisen ist, auf seiner inneren Fläche noch mit einem Cylinder von Blei gefüttert, und dem Deckel *F*, der darauf geschraubt wird. Der Körper *B* hat oben einen breiten starken Rand *b*, womit er auf der Platte des Tisches aufhängt, und worauf der Deckel *F* vermittelst einer Anzahl starker Schrauben *kk* luftdicht aufgeschraubt wird. Den luftdichten Verschluss erreicht man durch einen Ring von Blei, der, auf beiden Seiten mit einem Kitt aus Mennige und Leinölfirniss bestrichen, zwischen dem Rande des Gefäfses *B* und dem Deckel *F* liegt, worauf die Schrauben angezogen werden. In der Mitte des Gefäfses *B* befindet sich ein Rührscheit *E′*, Fig. 21, das in *g* auf dem Boden des Generators steht und dessen Stiel *E* durch eine in der Mitte des Deckels befindliche Stopfbüchse hindurchgeht; die Bewegung des Rührscheits wird durch die sich oben an *E* befindliche Kurbel *e* bewerkstelligt. Im Boden hat der Körper *B* ein Loch von einigen Zollen Durchmesser, in welches das an *B* angelöthete eben so weite Sförmig gebogene Rohr *H* mündet; diese Oeffnung mit dem Rohre dient zum Ablassen der nach Beendigung der Kohlensäure-Entwickelung in dem Generator befindlichen Substanzen. Das Rohr *H* wird durch Aufschrauben einer messingenen Kapsel *h* geschlossen. — Der Deckel *F* ist ebenfalls aus starkem Kupfer oder Gusseisen und an vier Stellen mit Oeffnungen (Fig. 20 und 21) *b′*, *c′*, *e′* und *d′* versehen. Auf drei dieser Oeffnungen sind an dem Deckel *F* messingene Büchsen gelöthet. Die erste dieser drei *b′*, Fig. 20 und 21, befindet sich am weitesten nach dem äufseren Rande des Apparates zu, hat etwa 2″ — 3″ im Durchmesser und dient zum Einbringen eines Gemisches von gepulverter Kreide oder Magnesit und Wasser, der Ingredienzien zur Entwickelung von Kohlensäure. Diese Oeffnung wird verschlossen durch eine auf die Messingbüchse geschraubte messingene Kapsel, die mit einem Polster von vulkanisirtem Kautschuck versehen ist, welches fest gegen die Ränder der Messingbüchse drückt. Die zweite Oeffnung *e′* befindet sich gerade in der Mitte des Deckels; es ist ihre mechanische Einrichtung, wie aus der Zeichnung ersichtlich, die der gewöhnlichen Stopfbüchsen; durch sie hindurch geht der Stiel *E* des Rührscheits, und der luftdichte Verschluss ist durch Liderung von Hanf und Leder bewerkstelligt. — Die dritte Oeffnung *c′* ist bestimmt zur Aufnahme des Säurebehälters *C*; dieser ist ein Bleigefäfs von der in der Zeichnung (Fig. 21) angegebenen Form, cylindrisch, im Lichten etwa 4″ im Durchmesser haltend und ungefähr 6″ hoch; sowohl der obere Boden desselben *f*, wie der untere *f′*, gehen in ihrer Mitte in röhrenförmige Ansätze über, von denen der des oberen Bodens etwa 1½″ im Lichten Durchmesser haltend, 1½″ — 2″ hoch, und aufsen mit einem Schraubengewinde versehen, die Stelle einer Büchse vertritt. Aufser-

dem befindet sich in dem oberen Boden noch eine kleinere, durch eine aufschraubbare messingene Kapsel zu verschliefsende Oeffnung *g*, zum Eingiefsen der Säure bestimmt. Der untere Boden *f'* ist in seiner Mitte durch eine conische Oeffnung durchbrochen, die in den röhrenförmigen Fortsatz *c''* mündet; bei *c* befindet sich an dieser star-

Fig. 21.

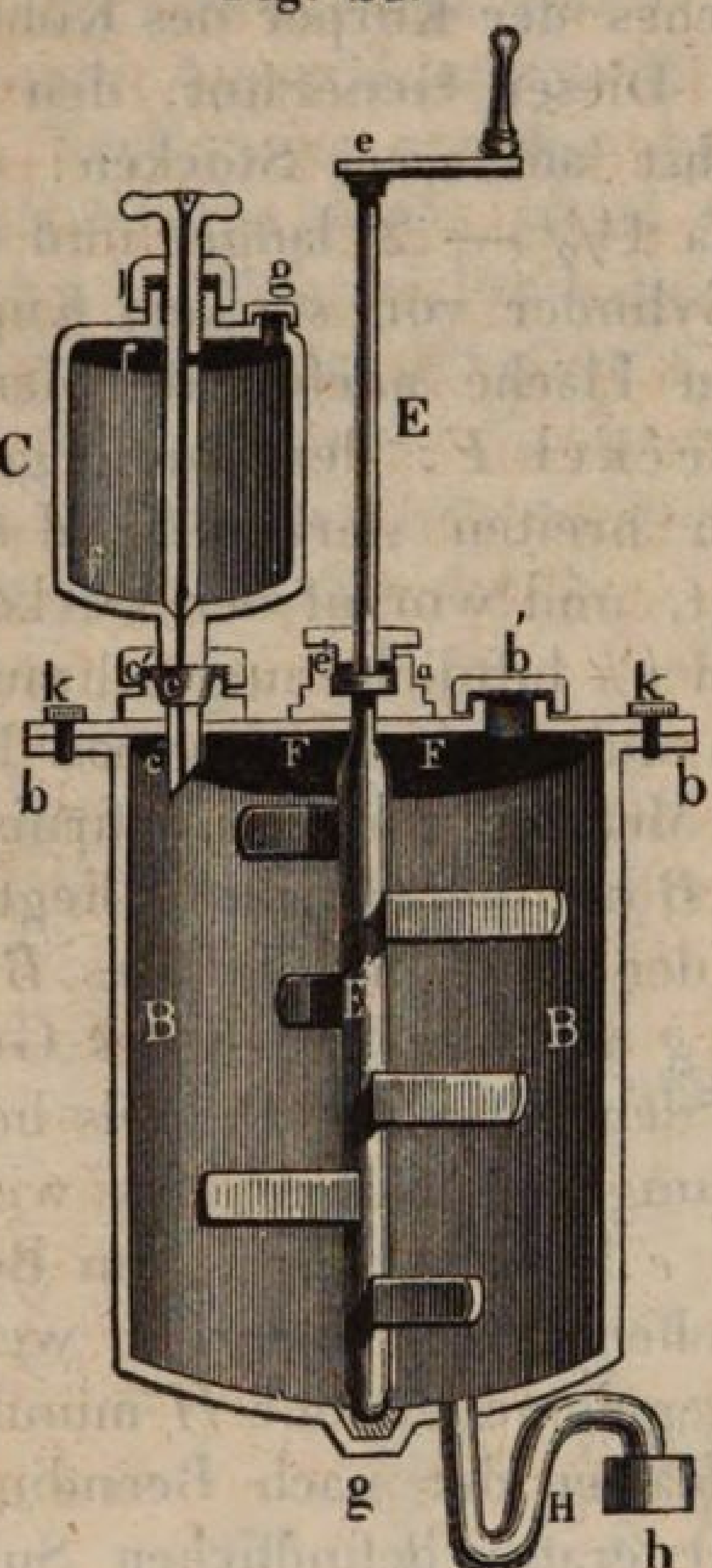
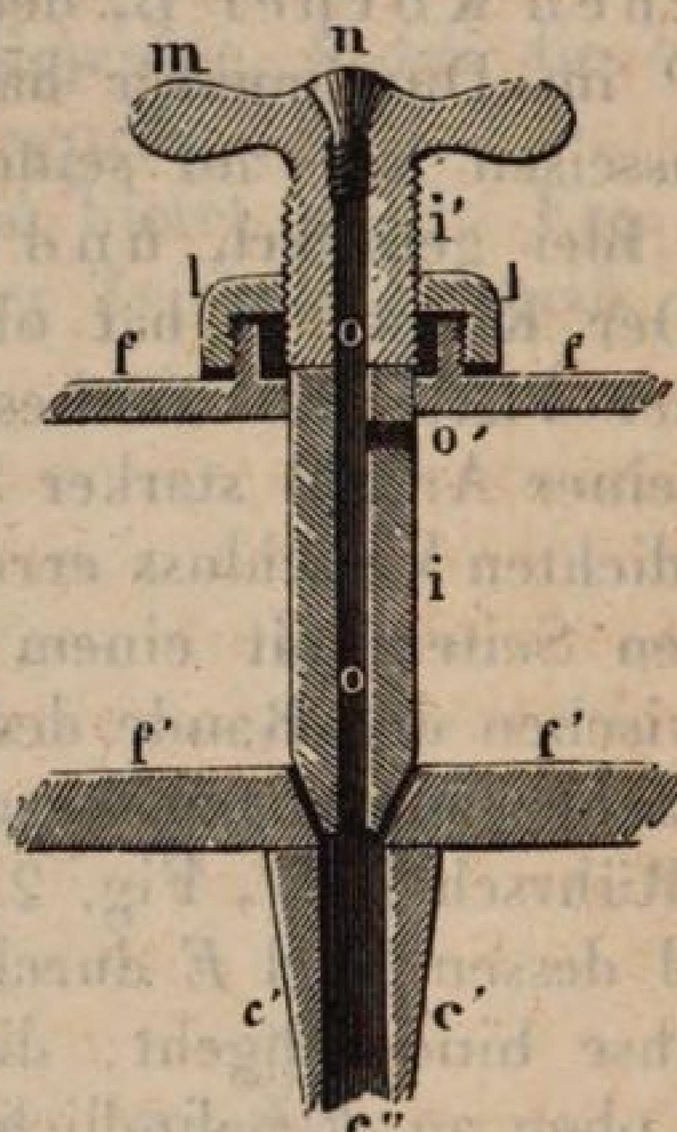


Fig. 22.



ken Bleiröhre eine Verdickung von conischer Form, und über dieser, auf die Röhre *c''* geschoben, eine Schraubenmutter, die auf die Büchse des Deckels passt. Das Lumen dieser auf dem Deckel befindlichen Büchse ist ebenfalls conisch ausgedreht und zwar so, dass die conische Verdickung *c* an der Röhre *c''* genau hineinpasst. In diese conische Oeffnung wird nun der ebenso geformte Zapfen *c* hineingesetzt und durch festes Anziehen der Schraubenmutter das ganze Gefäfs *C* luftdicht auf dem Deckel befestigt. — Durch die conische Oeffnung im unteren Boden *f'* und die davon fortgehende Röhre *c''* steht das Innere dieses Säurebehälters mit dem Inneren des Generators *B* in Verbindung, so dass, wenn Säure in *C* gegossen wird, diese durch die bleierne Röhre *c''* in *B* abfliefsen kann. — Um aber eine zu stürmische Entwickelung des Gases in *B* zu verhüten, oder die Entwickelung in *B* jeden Augenblick zu unterbrechen, ist es nöthig, den Ausfluss der Säure aus *C* reguliren zu können, und dies geschieht durch ein Stöpselventil, das zu oberst von Messing, zu unterst von Blei und an seinem unteren Ende in der Weise conisch abgedreht ist, dass es genau schliefsend in die conische Oeffnung des unteren Bodens *f'* passt, oben aber durch die vorhin beschriebene Oeffnung des oberen Bodens des Gefäfses *C* geht. — Fig. 22 giebt einen Längsdurchschnitt dieses Ventils. — Der obere Theil desselben *i'*, der bei geschlossenem Ventile, etwa bis zu dem oberen Boden des Gefäfses *C* hinabreicht, ist ein massiver Cylinder von Messing, der seiner Länge nach durchbohrt und auf dessen Umfange ein sehr dichtes Gewinde eingeschnitten ist. An diesen messingenen Cylinder

ist nach unten ein kupfernes Rohr angelöthet, dessen Lumen dem der Durchbohrung des Messingcylinders entspricht und als dessen Fortsetzung zu betrachten ist. Dieses Kupferrohr wird umschlossen von dem zweiten, dem unteren Theile *i* des Ventils, der aus Blei besteht und an seinem untersten Ende conisch abgedreht ist, so dass das Ganze betrachtet werden kann als ein aus Messing und Blei zusammengesetzter Cylinder, von überall gleichem Durchmesser, der seiner Länge nach durchbohrt ist, und dem das kupferne Rohr, des weichen Bleies wegen, als Halt dient. — Nicht weit unterhalb des oberen Bodens *f* ist durch den Bleicylinder von der Seite eine Durchbohrung *o'* geführt, die bis durch das Kupferrohr geht, so dass, wenn das Ventil und die Röhre *o* durch die Schraube *n*, welche gleichzeitig die Handhabe *m* befestigt, oben geschlossen worden ist, eine Communication und Gleichstellung des Druckes in dem Generator *B* und dem Gefäfse *C* durch die Röhren *o* und *o'* hergestellt ist. In den beschriebenen Ansatz an der Oeffnung des oberen Bodens, werden einige dicke Lederscheiben gelegt, die so durchlocht sind, dass, nachdem der bleierne Theil des Stöpsels hindurchgebracht ist, der messingene schraubenförmige Theil sich nur mit Mühe hinein schrauben lässt; durch über diesen Lederscheiben angebrachte Hahnliderung und Aufschrauben der Kapsel *l*, die ebenfalls auf *i'* geschraubt ist, wird dann der Verschluss hergestellt. — Durch Drehen dieses Stöpsels mittelst *m*, muss er sich natürlich heben oder in die conische Oeffnung in *f'* versenken; in ersterem Falle tritt die in *C* befindliche Schwefelsäure, die in dem Gefäfse beim Eingiefsen der Säure nur bis *o'* steigen kann, dann aber bei weiterem Zugiefsen durch die Röhre *o'* und *o* abfliefst, durch das Rohr *c''* in *B*, und die Entwickelung beginnt. Im zweiten Falle hört das Zufliefsen der Säure und die Entwickelung auf.

Die vierte Oeffnung *d'* in dem Deckel *F* des Generators, Fig. 20, geht in ein dem Deckel aufgelöthetes Rohr aus, das sich bei *j* in zwei Arme theilt, deren jeder einen Hahn *g* und *z* trägt, von diesen Armen tritt der eine, *d*, durch den Deckel des ersten Waschgefäfses ein und geht bis auf den Boden desselben, der andere aber, *D'*, führt direct nach dem Gasometer *G* und mündet oben in dieses durch den Hahn *q*. *DD* sind Waschgefäfse, entweder von starkem Glase oder Kupfer, die in der Weise, wie dies bei Waschgefäfsen üblich und aus der Zeichnung ersichtlich ist, durch die kupfernen Röhren *ddd* mit einander verbunden sind. Aus dem letzten dieser Waschgefäfse tritt die reine Kohlensäure durch das Rohr *D''*, das an seinem Ende mit dem Hahn *r* in den oberen Theil des Gasometers mündet, in diesen. Von diesem Kohlensäureentwickelungsapparat gehen wir über zu

der zweiten Abtheilung des Apparats, hauptsächlich das Gasometer mit der Pumpe umfassend.

Gasometer, Mischungsgefäfs und Pumpe befinden sich in einem Kasten, aus dicken eichenen Brettern zusammengefügt, inwendig entweder mit Zinkblech oder verzinntem Kupferblech ausgeschlagen, und dessen eine, in unserer Figur zum Theil hinweggenommene Wand durch *K* bezeichnet ist. Auf dem Boden dieses Kastens, der beim Gebrauch bis zu $^3/_4$ seiner Höhe etwa mit Wasser gefüllt ist, steht das Gasometer *G*, und ist hier durch einige auf dem Boden befestigte Klötze eingeklemmt; seine aufrechte Stellung bekommt dadurch Halt und Sicherheit, dass es von dem Deckel des hölzernen Gefäfses gehalten wird, in-

dem es durch einen runden Ausschnitt desselben hindurchgeht. Dieses Gasometer ist ein oben und unten gewölbter Cylinder aus starkem, innen verzinntem Kupferblech von ungefähr 6′ Länge und 1′ — 1½′ Durchmesser; trägt an der einen Seite, seiner ganzen Länge nach, ein in ein paar Hülsen eingelassenes Glasrohr *W*, das oben und unten mit dem Inneren des Gasometers communicirt und zur Erkennung des Wasserstandes in demselben dient. An dem oberen gewölbten Ende des Gasometers befinden sich die drei Hähne *p*, *q* und *r*, durch welche die Röhren *D′*, *D″* und *D‴* münden. Von diesen drei Hähnen ist *r* mit dem Rohre *D″* derjenige, durch den das Kohlensäuregas während der Entwickelung aus den Waschgefäfsen in *G* eintritt, und ist nur während der Dauer desselben geöffnet. Der Hahn *q* mit dem direct zum Kohlensäuregenerator führenden Rohre *D′* hat nur einen Zweck, nämlich den, nach Schliefsung der Hähne *p*, *r* und *z*, das im oberen Theile von *G* condensirte Gas nach *B* zu leiten, um durch den Druck, den die comprimirte Kohlensäure auf die in *B* befindliche Flüssigkeit ausübt, diese daraus durch das Rohr *H* abzulassen. Durch den Hahn *p* und das Rohr *D‴* gelangt das comprimirte Gas in das Mischungsgefäfs *M*.

Im Boden des Gasometers *G* befindet sich ein Loch mit einer messingenen Fassung, in welche das von der Pumpe kommende weite Rohr *t* eingeschraubt wird. — Die mit dem Gasometer in Verbindung stehende Pumpe besteht aus dem messingenen oder kupfernen Pumpenstiefel *N*, der unten im Boden des Kastens und oben in einer Durchbrechung des Deckels befestigt ist. Von unten tritt durch den, in der Zeichnung den Fufs des Stiefels umgebenden Siebboden das Wasser in den tieferen Theil des Stiefels. Der Letztere besteht aus zwei Theilen, dem unteren, *N*, mit dem Ventile *u*, von welchem ein Rohr *S*, welches das Ventil *v* trägt, abgeht, und dem oberen, *N′*, der unmittelbar über der Mündung von *S* in *N*, bei *n* auf den unteren Theil befestigt wird. In dem Stiefel *N* bewegt sich der, vermittelst der Kolbenstange *O* und des zum Reguliren erforderlichen Zwischentheils *o′* an dem Hebelarm *O′* befestigte Kolben *o*. Dieser ist massiv, und sein luftdichtes Schliefsen beim Auf- und Niedergehen durch sogenannte Manschetten von Leder bewirkt. Unmittelbar über dem in *S* befindlichen Ventile *v* wird das Rohr *t* durch eine Flanchen-Verbindung auf dem Rohr *S* befestigt; durch Zwischenlegen einer Blei-, Leder- oder Kautschuck-Scheibe und mit Hülfe eines Kitts aus Leinölfirniss und Mennige wird der luftdichte Verschluss bewirkt. Von dem das Gasometer und die Pumpe mit einander in Verbindung setzenden Rohre *t* geht ein kurzes, nach unten gebogenes Rohr *t″* ab, das etwa dieselbe Weite wie *t* besitzt und den Hahn *x* trägt, der vermittelst des durch den Kasten gehenden Schlüssels *x′* geöffnet und geschlossen werden kann. Dieser Hahn wird geschlossen, sobald Wasser in das Gasometer gepumpt werden soll, und geöffnet, sobald das im oberen Theile des Gasometers condensirte Gas verbraucht ist, und eine neue Entwickelung beginnt; das frisch zuströmende Gas verdrängt das Wasser im Gasometer, und dieses strömt durch den Hahn *x* und *t″* aus.

Beim Heben des Kolbens *o* tritt durch das Ventil *u*, welches sich, sowie *v*, von unten nach oben öffnet, durch die in dem Fufse des Stiefels befindlichen Oeffnungen Wasser in den Stiefel, das beim Niedergange des Kolbens das Ventil *u* schliefst, dagegen das höher liegende *v*, in *S*, hebt, und dann in das Rohr *t* und durch dieses von unten in

das Gasometer gepumpt wird. Ist das Gasometer mit Kohlensäure gefüllt, so wird diese in dem oberen Theile des Gasometers durch das beim Pumpen mit Gewalt durch *t* von unten eindringende Wasser, auf ein viel geringeres und dichteres Volumen zusammengepresst. Kennt man den Rauminhalt des Gasbehälters und ist das Wasserstandsrohr graduirt, so kann man hiernach die Menge der Kohlensäure und die Stärke des Druckes, unter dem sie sich im Jnnern befindet, bestimmen. Es ist leicht einzusehen, dass hierbei die aus dem letzten Waschgefäfse, oben bei *r*, in das Gasometer eintretende reine Kohlensäure vor ihrer Verwendung mit keinem andern Körper in Berührung tritt, als mit der Oberfläche des sie comprimirenden reinen Wassers, wodurch diese Methode also jedenfalls einen Vorzug vor der Bramah'schen hat, bei welcher sowohl Kohlensäure, wie Wasser, unmittelbar vor ihrer Verwendung, noch die Ventile und den Pumpenstiefel zu passiren haben, und leicht wieder Geschmack und Geruch annehmen können. Die comprimirte Kohlensäure gelangt dann durch den Hahn *p* und das Rohr *D'''* zu

C, der dritten Abtheilung des Apparates, dem Mischungsgefäfse *M*. —

Dieses ist ein dem Gasometer ganz ähnlicher Cylinder, aus innen stark verzinntem Kupferblech, der, wie die Figur zeigt, mit seinen beiden Enden in halbkreisförmigen Ausschnitten der beiden einander gegenüberstehenden Kastenwände liegt, und durch eiserne Bänder *m*, an den Seiten des Kastens durch Schrauben befestigt, in seiner Lage gehalten wird. Seine Gröfse ist so, dass er von einer Wassermenge von 150 — 200 Pfd. etwa, bis zu $^3/_4$ seines Volums angefüllt wird, und nach seiner Länge richtet sich die Breite des Kastens. Mitten durch den Cylinder geht seiner ganzen Länge nach ein Rührscheit von stark verzinntem Kupfer, in der Construction ähnlich dem im Kohlensäuregenerator (*E*, Fig. 21), das durch die Stopfbüchse *T* aus dem Cylinder heraustritt und hier mit einer Kurbel zum Drehen versehen ist. In dem zu oberst gekehrten Theile dieses Cylinders befinden sich vier Oeffnungen, auf die messingene Hülsen an *M* gelöthet sind. Die erste von diesen, *R*, dient zum Einbringen der Flüssigkeiten, und wird durch Aufschrauben einer Kapsel von Messing, die innen mit einem Polster von Kautschuck versehen ist, luftdicht verschlossen. — In die zweite ist ein Manometer *Q* eingeschraubt; die dritte trägt den Hahn *P*, in den das vom Gasometer kommende Speiserohr *D'''* tritt. Die vierte Oeffnung nimmt das Ende eines dünnen Kupferrohrs *S* auf, das, von dem Entleerungshahn ausgehend, dazu dient, einestheils der in den zu füllenden Flaschen enthaltenen Kohlensäure einen Ausweg zu bieten [1]), andrerntheils das ausgeflossene Wasser in den Flaschen sogleich wieder unter denselben Druck zu bringen, unter welchem es im Mischungsgefäfse sich befand, weil sonst beim Abziehen des Wassers so lange Kohlensäure daraus entweichen würde, bis der Druck derselben in dem oberen Theile der Flasche dem in *M* gleich wäre. — Dieses Rohr mit dem Entleerungs-Rohr und Hahn zeigt die Fig. 23 (s. f. S.) im Durchschnitt. —

M (Fig. 23) ist das in Fig. 20 nach hinten gekehrte und nicht sichtbare Ende des Mischungsgefäfses, in dem man hier das Ende des Rühr-

[1]) In solchen Fällen nämlich, wo in dem Mischungsgefässe Wasser bereitet sind, die keinen grösseren Kohlensäuregehalt besitzen, als den, welchen sie bei dem gewöhnlichen Drucke von einer Atmosphäre zurückzuhalten vermögen.

scheits *T* sieht. An dem tiefsten Punkte des Cylinders *M* besitzt dieser noch eine Oeffnung, auf die an den Cylinder eine mit Schraubengewinden versehene Büchse *U* angelöthet ist; das Innere derselben ist conisch ausgedreht und zwar so, dass die conische Oeffnung sich von aufsen nach innen verjüngt; in diese Büchse passt genau das in einen Conus ausgehende Ende des Ablassrohrs *V*, mit dem doppelt durchbohrten Hahn *A*, und welches mit der Zupfropfmaschine (Fig. 25) ein Stück ausmacht. Dieses Ablassrohr sammt dem Hahne wird mit seinem conischen

Fig. 23.

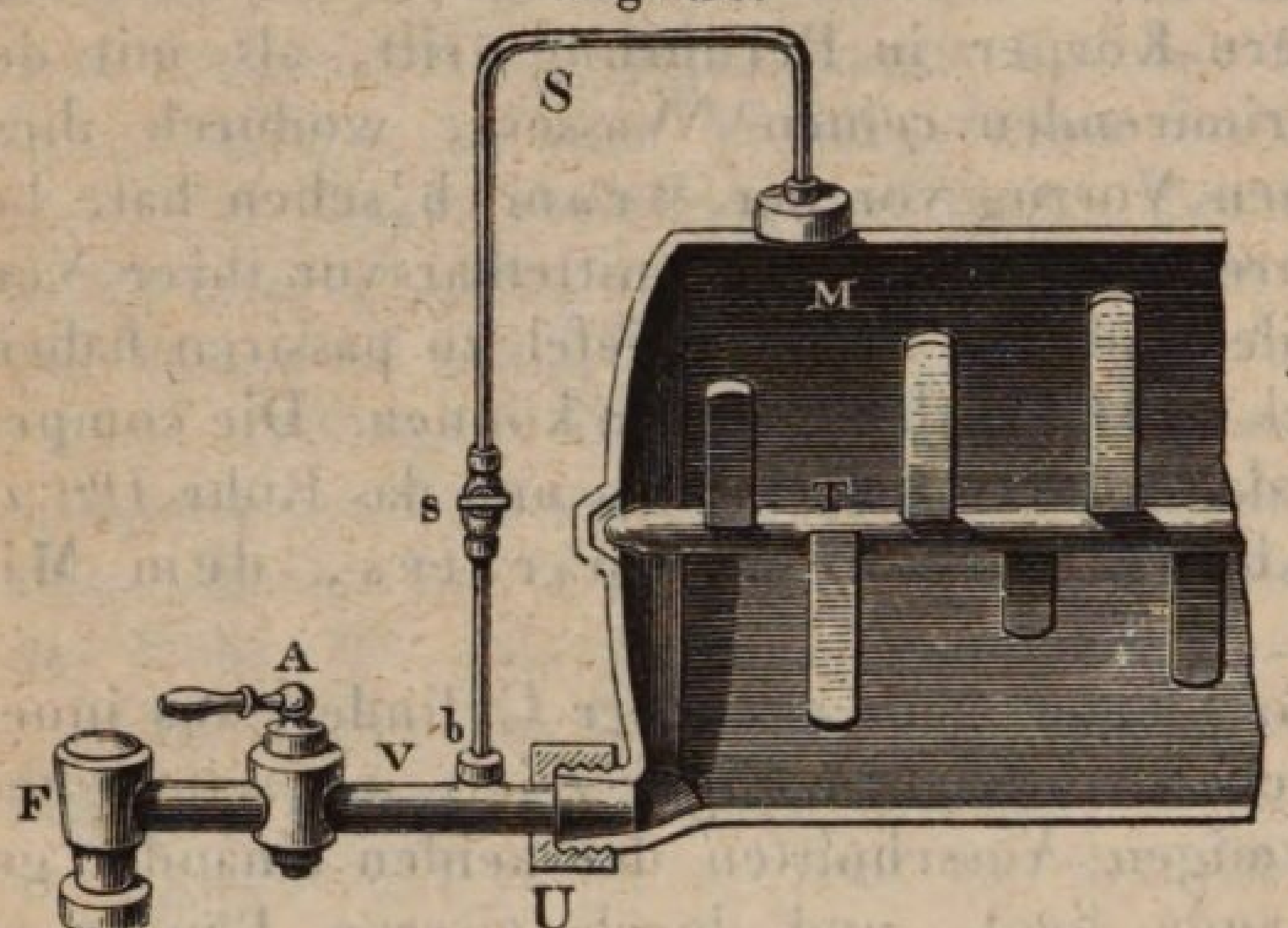


Fig. 24.



Ende in die ebenso geformte Vertiefung der Büchse eingesetzt und vermittelst der Schraubenmutter *U'* darin festgeschraubt. Andererseits mündet das Rohr *V* in den Theil *F* der Zupfropfmaschine, der bei dieser näher beschrieben werden soll. Das Rohr *V* ist von Messing, mit starken Wänden; der zum Ausfliefsen des Wassers bestimmte Canal *a*, Fig. 27, hat etwa $1/3''$ Durchmesser im Lichten; oberhalb des Canals *a* ist die messingene Wand der Länge nach durchbohrt, und diese Durchbohrung mündet bei *b* (Fig. 23), wo sie in das dort auf das Rohr *V* aufgeschraubte, vom Mischungsgefäfse ausgehende Rohr *S* übergeht, welches den Hahn *s* trägt. — Der an dem Rohre *V* befindliche Hahn *A*, Fig. 24, ist ebenfalls zweimal in der Weise durchbohrt, dass diese beiden Oeffnungen genau den beiden Canälen *a* und *b* des Rohres *V* entsprechen, so dass durch sein Oeffnen und Schliefsen *a* und *b* gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Ferner muss dieser Hahn möglichst nahe dem Theile *F* der Zupfropfmaschine angebracht seyn, in den die Canäle *a* und *b* des Rohres *V* münden, und durch welchen das Wasser in die untergesetzten Flaschen abfliefst. Der kleine Hahn *s* an dem Rohre *S*, wird nur beim Abziehen des fertigen Wassers auf Flaschen geöffnet; dadurch ist dann die Verbindung des Inneren der Flasche mit dem oberen Theile des Mischungsgefäfses, der die unter einem Druck von mehreren Atmosphären zusammengepresste Kohlensäure enthält, vermittelst der Röhren *b* und *S* bewerkstelligt, so dass in demselben Augenblicke, wo der Hahn *A* geöffnet wird, in der Flasche derselbe, oder doch sehr nahezu derselbe Druck auf das durch *a* ausfliefsende Wasser wirkt, wie der, unter dem es sich in *M* befand, so dass also aus ihm keine Kohensäure entweichen kann. Die Flaschen werden vor dem Füllen mit Wasser sämmtlich mit Kohlensäure gefüllt; indem nun diese weniger dichte Kohlensäure sich mit der dichteren in dem nicht vom Wasser erfüllten Raume in *M* vermischt, kann der Druck auf dem Wasser in der Flasche nicht genau derselbe seyn, wie

der in M auf dasselbe wirkende, bevor der Hahn A geöffnet ist, und es würde, wenn auch nur äufserst wenig, doch immer wieder ein Theil Kohlensäure aus dem Wasser entweichen können. Man braucht daher, um diesem Uebelstande zu begegnen, die Vorsicht, dass man, nachdem das Wasser unter dem erforderlichen Drucke gesättigt wurde, den auf dieses wirkenden Druck durch weiteres Einpumpen von Kohlensäure in M noch vielleicht um 1 oder $1\frac{1}{2}$ Atmosphären erhöht. Ist z. B. ein Wasser bei 2 oder $2\frac{1}{2}$ Atmosphären mit Kohlensäure imprägnirt, so zieht man es ab unter einem Drucke von 3 — 4 Atmosphären, indem man in den gaserfüllten Raum über dem Wasser noch eine entsprechende Menge Kohlensäure einpumpt. Dieses Uebermaafs des Gases wird von dem Wasser, so lange dieses vollkommen ruhig bleibt, d. h. nicht mit dem Rührscheit gepeitscht wird, nicht absorbirt, sondern übt nur einen Druck auf die Oberfläche desselben aus, der verhindert, dass im Laufe des Abziehens, wobei sich ja natürlich die Dichtigkeit der Kohlensäure in M immer mehr und mehr vermindern würde, nicht ein Theil der Kohlensäure aus dem Wasser entweiche. In dem Stande des auf M befindlichen Manometers hat man den Maafsstab dafür, wann es während der Operation des Abziehens nöthig ist, wieder eine Portion Kohlensäure in M einzupumpen, damit dieser erforderliche Druck nicht aufhöre.

Die Zupfropfmaschine wird durch die Fig. 25 und 26 deutlich werden. Sie besteht zunächst aus den beiden starken hölzernen Riegeln

Fig. 25.

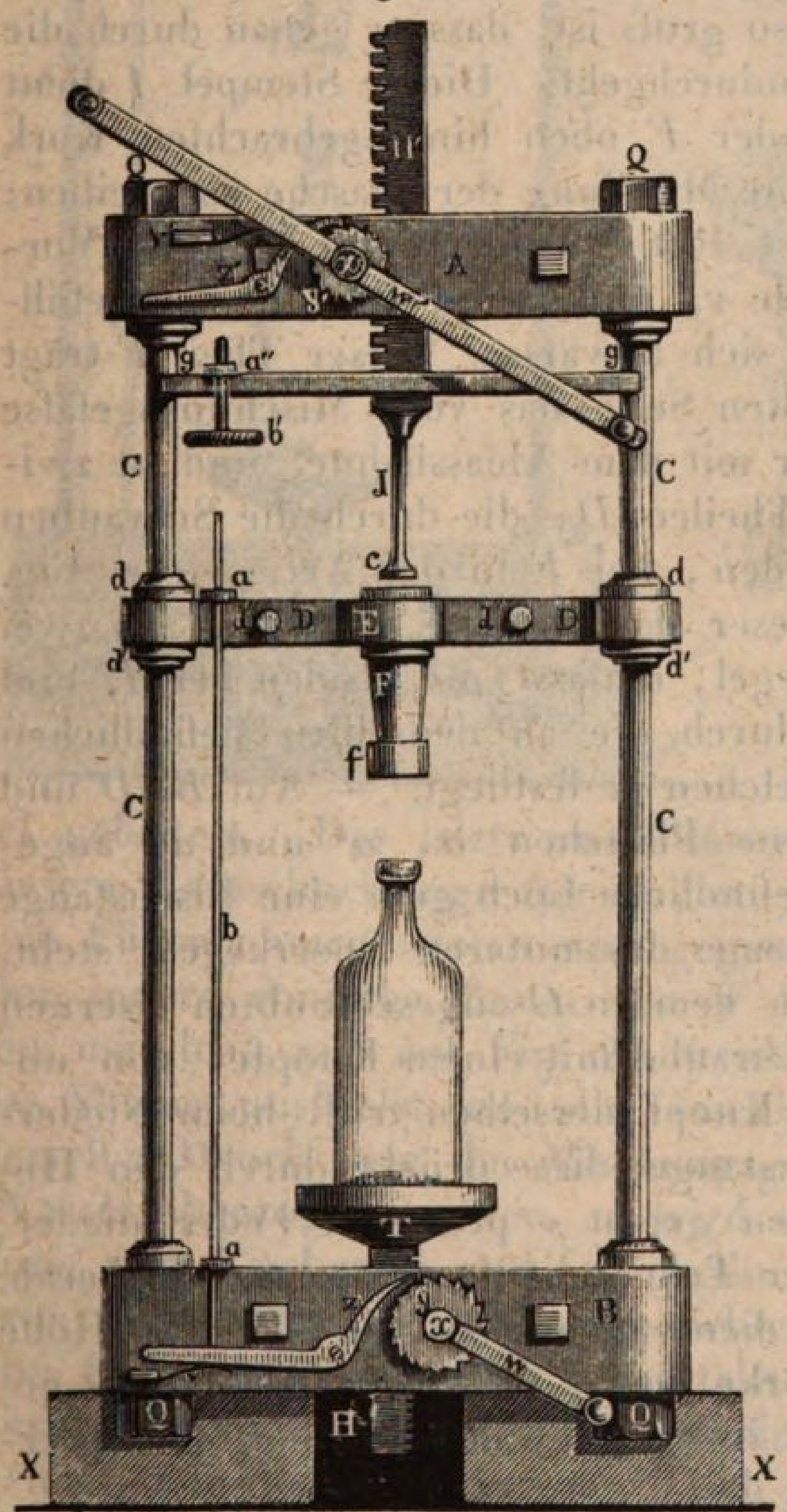
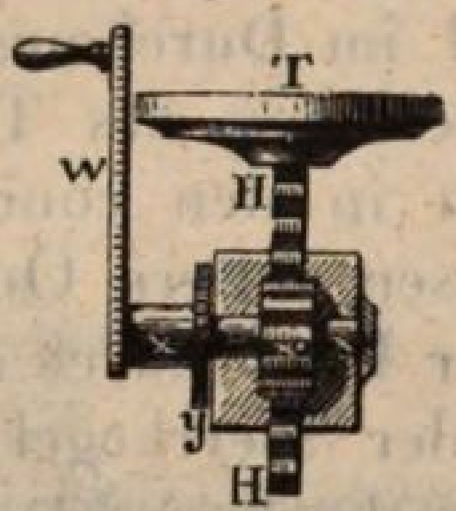


Fig. 26.



A und B, die mit einander durch die eisernen Säulen CC vermittelst der Schrauben Q fest verbunden sind. Durch jeden dieser Riegel geht eine eiserne Axe x und x', die vermittelst der Kurbel w und w' gedreht werden kann; von diesen beiden Kurbeln ist die obere w' (ähnlich wie bei einem Pressbengel an einem Prägstock) noch über x' hinaus verlängert, und es befindet sich an diesem verlängerten Ende eine bleierne oder eiserne Kugel, wodurch die ganze Vorrichtung die Wirksamkeit eines Schwungrades erhält, was bei der zum Hindurchtreiben des Korkes durch F erforderlichen Kraft nicht unwesentlich ist. An jeder dieser Axen befinden sich zwei gezahnte Rä-

der, von denen das eine in einer Höhlung des resp. Riegels sich befindet, das andere aufserhalb des hölzernen Riegels liegt. Die Zähne des in dem letzteren sich drehenden Rades greifen in die Vertiefungen zweier gezahnter eiserner Stangen *H* und *H'*, wodurch diese also, je nach der Drehung des Rades, gehoben oder herabgelassen werden können. Die Anordnung dieses Räderwerks wird aus der in Fig. 26 gegebenen Durchschnittszeichnung klar werden; *x'* ist eins der im Inneren der Riegel sich drehenden Räder. In die Zähne der Räder *y* und *y'* (Fig. 25) greifen die Enden der Sperrkegel *z* und *z'* ein, welche durch die Federn *v* und *v'* fest gegen die Räder gedrückt, ein Zurückgehen derselben, und dadurch das der Stangen *H* und *H'*, verhindern. Die untere der gezahnten Stangen *H* trägt auf ihrem obersten Ende einen Teller *T*, auf den die zu füllenden Flaschen gestellt werden, und das ganze untere Getriebe dient dazu, diesen Teller mit der Flasche so zu heben, dass die Mündung der Flasche fest gegen den in *f* an dem Theile *F* sich befindenden Kautschuck-Wulst gedrückt wird. — Die obere Stange *H'* trägt nahe an ihrem unteren Ende einen eisernen Riegel, dessen Länge gleich der Entfernung der beiden Säulen von einander ist; derselbe umfasst mit seinen Enden *g* und *g* die Säulen *C* und *C* zur Hälfte, und läuft beim Hinauf- oder Hinabwinden der Stange *H'* zwischen diesen auf und nieder, so dass dadurch die perpendiculäre Führung der Stange erreicht wird. In das untere Ende der Stange *H'* ist der stählerne Stempel *I* eingeschraubt, der beim Niedergange der Stange *H'* sich in den conischen Messingcylinder *F* vertieft, dessen Kopf *c* rund und im Durchmesser gerade so grofs ist, dass er genau durch die untere Oeffnung des Theiles *F* hindurchgeht. Dieser Stempel *I* dient dazu, den in den conischen Cylinder *F* oben hineingebrachten Kork durch dessen untere Oeffnung in die Mündung der Flasche zu treiben; sobald der Kork durch *F* hindurch ist, löst sich durch eine einfache Vorrichtung der Sperrkegel in dem Rade *y*, und der Teller mit der gefüllten und verkorkten Flasche bewegt sich abwärts. Dieser Theil *F* trägt an der in der Zeichnung abgewandten Seite das vom Mischungsgefäfse *M*, Fig. 23, kommende Abflussrohr mit dem Ablasshahne, und ist zwischen zwei gleichen gusseisernen Theilen *D*, die durch die Schrauben *d''* und *d''* zusammengehalten werden, bei *E* in der Art, wie es Fig. 25 und 27 zeigen, eingeklemmt; dieser das Stück *F* tragende, aus zwei Theilen bestehende gusseiserne Riegel, umfasst die Säulen bei *d*, und wird in seiner Stellung erhalten durch die an denselben befindlichen Captäler *d d'* und *d d'*, zwischen welchen er festliegt. — Auf *B*, *D* und *G* sind kleine durchbohrte, eiserne Plättchen *a*, *a'* und *a''* angeschraubt; durch das in *a* und *a'* befindliche Loch geht eine Eisenstange *b*, die auf demjenigen der Hebelarme des unteren Sperrkegels steht, unter den die Feder *v* drückt. In dem an *G* angeschraubten eisernen Plättchen *a''* befindet sich eine Schraube mit einem Knopfe, von unten nach oben eingeschraubt; der Knopf derselben trifft beim Niedergange von *G* gerade auf die Eisenstange; diese drückt durch den Hebelarm *z* des Sperrkegels die diesen gegen *y* pressende Feder nieder; der Sperrkegel springt aus und der Teller mit der Flasche sinkt herab. Diese in *a''* befindliche Schraube dient auch dazu, je nach der Höhe der Flaschen und der Länge der Körke weiter auf- oder niederwärts geschraubt zu werden, um es dadurch in der Gewalt zu haben, den Sperrkegel *z* eher oder später auszulösen.

Das Stück *F* der Maschine mit dem Abflussrohr *V* und dem Ablasshahn *A*, sowie dem unteren Ende des Gasrohres *S* zeigt Fig. 27 im Durchschnitt. *F* ist ein conischer Messingcylinder, der, wie oben erwähnt und wie es Fig. 27 zeigt, zwischen die eisernen Riegel *D* eingeklemmt ist, und an seinem unteren Ende einen mit einem Schraubengewinde versehenen Rand *f* besitzt. Nachdem gegen letzteren ein ziemlich dicker Ring *g* von vulkanisirtem Kautschuck gelegt worden ist, wird die Kapsel *f'* auf den Rand *f* aufgeschraubt, und dadurch in der Weise, wie die Figur es zeigt, der Kautschuckring im Inneren der Kap-

Fig. 25.

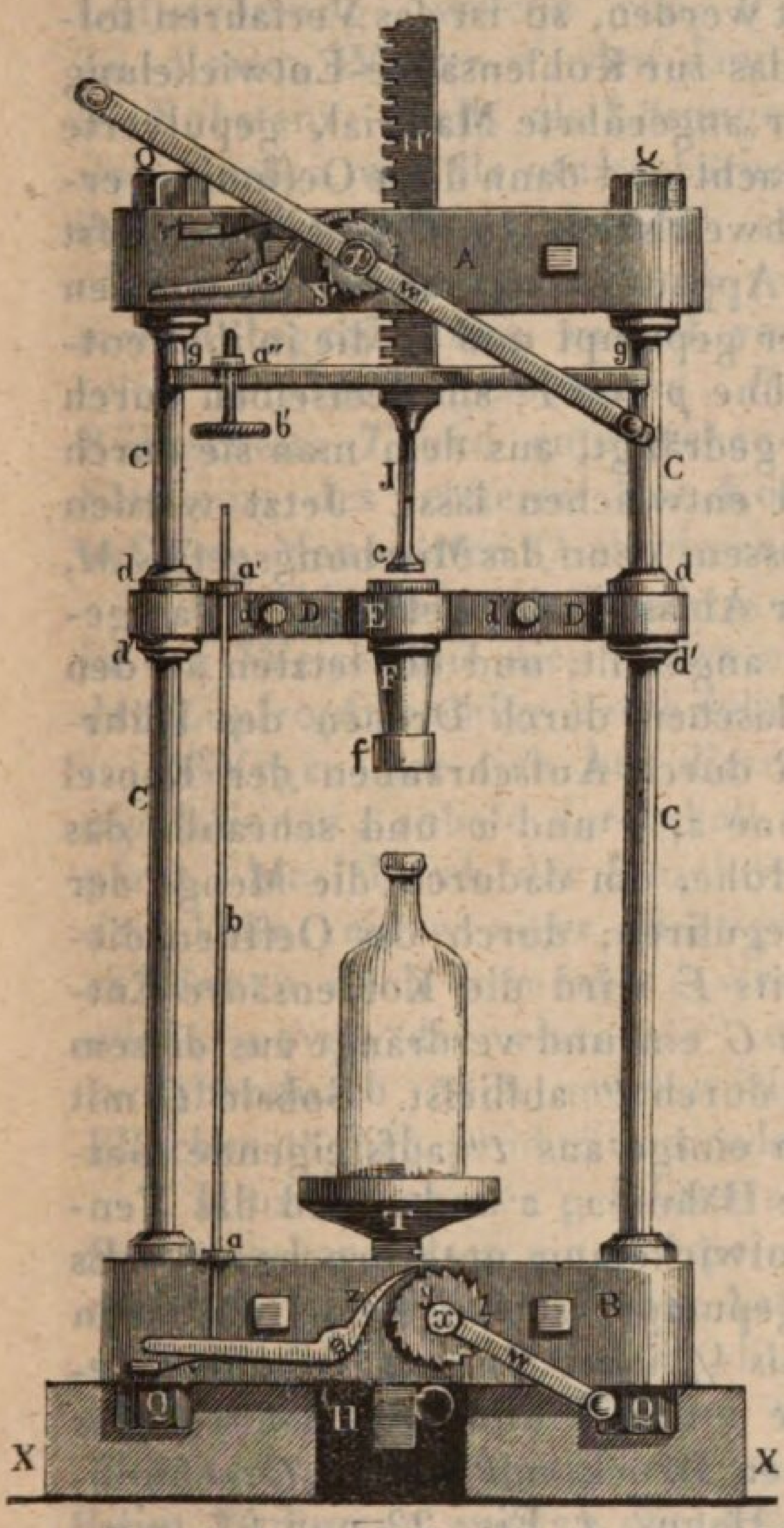


Fig. 26.

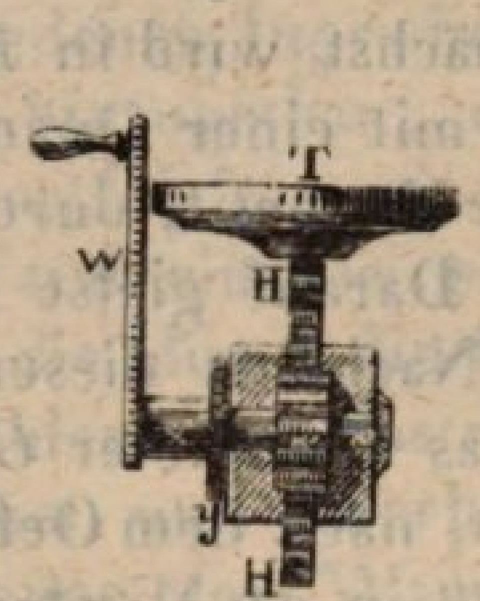
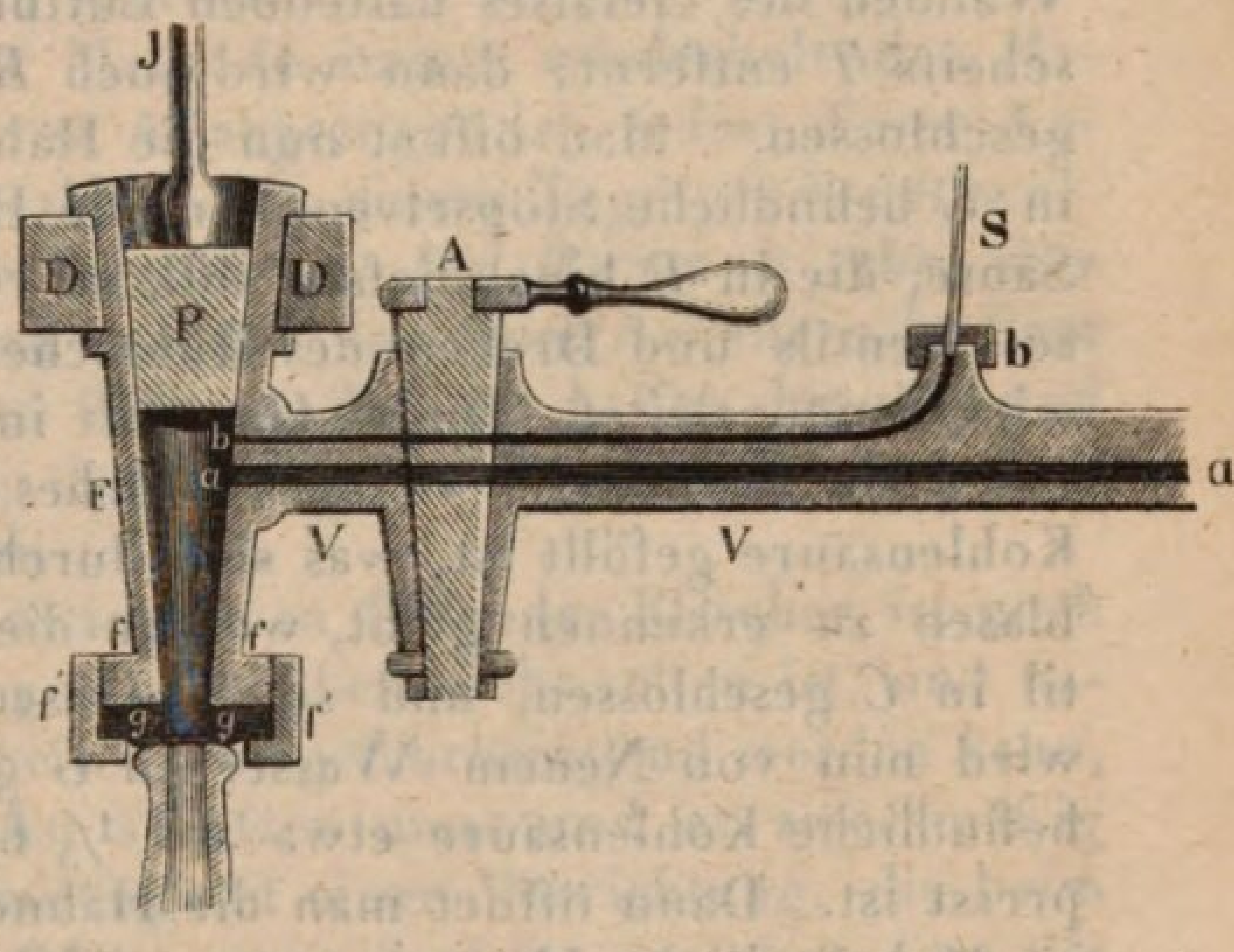


Fig. 27.



sel gehalten. Das letzte und dünnste Ende von *F* tritt noch etwas aus diesem Kautschuckringe hervor, so dass es eben in die Mündung der zum Füllen untergesetzten und gegen *g* gedrückten Flasche hineinragt. Der innere conische Raum von *F* ist genau ausgedreht und polirt; in ihn münden, wie aus Fig. 27 ersichtlich, die Röhren *a*, durch welche das Wasser ausfliefst, und die Gasröhre *b*, durch welche in der Flasche derselbe Druck wie im Mischungsgefäfse hergestellt wird. Soll das Wasser abgezogen werden, so wird zunächst die Flasche unter die Mündung von *F* gebracht und fest gegen *g* gedrückt; darauf ein vorher bereits durch Wasserdämpfe erweichter Kork *P* in die obere Oeffnung von *F* gebracht, und dann vermittelst des Stempels *I* soweit in den sich verjüngenden conischen Theil hineingepresst, dass sein unteres Ende genau, wie die Figur es zeigt, sich über der Mündung des Gasrohres

b befindet, hierdurch ist also nach oben hin *F* durch den eingepressten Kork *P* luftdicht verschlossen; dann öffnet man den Hahn *A*, und das Wasser fliefst nun, vermöge seiner eigenen Schwere ruhig und ohne den geringsten Verlust an Kohlensäure durch *a* und den unteren Theil von *F* in die Flasche. Ist diese gefüllt, so wird der Hahn geschlossen und der Kork *P* nun gänzlich durch *F* hindurch in die Mündung der Flasche gepresst, wo er sich augenblicklich wieder ausdehnt und sogleich luftdicht schliefst. Ist der Kork hindurch, so erfolgt die Auslösung und das Herabsinken der Flasche.

Soll der in dem bisher Gesagten, in seinen einzelnen Theilen beschriebene Apparat zur Fabrikation gebraucht werden, so ist das Verfahren folgendes: zunächst wird in *B*, Fig. 20, das zur Kohlensäure-Entwickelung bestimmte, mit einer Quantität Wasser angerührte Material, gepulverte Kreide oder Magnesit, durch *b'* eingebracht und dann diese Oeffnung verschlossen. Darauf giefst man die Schwefelsäure in *C* und verschliefst ebenfalls. Nachdem dieser Theil des Apparates so vorbereitet worden ist, wird das Gasometer *G* voll Wasser gepumpt und so die in ihm enthaltene Luft, nach dem Oeffnen der Hähne *p* und *P*, aus demselben durch das Rohr *D'''* in das Mischungsgefäfs *M* gedrängt, aus dem man sie durch Oeffnen der auf *R* befindlichen Kapsel entweichen lässt. Jetzt werden sämmtliche Hähne des Apparates geschlossen, dann das Mischungsgefäfs *M*, welches nach der Seite hin, wo sich der Ablass-Hahn befindet, etwas geneigt ist, ganz mit destillirtem Wasser angefüllt, und die letzten an den Wänden des Gefäfses haftenden Luftbläschen durch Drehen des Rührscheits *T* entfernt; dann wird auch *R* durch Aufschrauben der Kapsel geschlossen. Man öffnet nun die Hähne *z*, *r* und *x* und schraubt das in *C* befindliche Stöpselventil in die Höhe, um dadurch die Menge der Säure, die in *B* hinabfliefsen soll, zu reguliren; durch das Oeffnen dieses Ventils und Drehen des Rührscheits *E* wird die Kohlensäure-Entwickelung geleitet. Dieses Gas tritt in *G* ein und verdrängt aus diesem das darin befindliche Wasser, welches durch *t''* abfliefst. Sobald *G* mit Kohlensäure gefüllt ist, was sich durch einige aus *t''* aufsteigende Gasblasen zu erkennen giebt, werden die Hähne *x*, *z* und *r* und das Ventil in *C* geschlossen, und so die Gasentwickelung unterbrochen. — Es wird nun von Neuem Wasser in *G* gepumpt, so lange, bis die darin befindliche Kohlensäure etwa auf $1/_5$ bis $1/_6$ ihres Volums zusammengepresst ist. Dann öffnet man die Hähne *p* und *P* und setzt dadurch das in *M* befindliche Wasser unter gleichen Druck mit der in *G* befindlichen Kohlensäure. Beim Oeffnen des Hahns *A*, Fig. 23 und 27, wird das in *M* befindliche Wasser durch den auf ihm lastenden Druck durch das Abflussrohr *a* und den Hahn ausgetrieben. Die in *M* eingeschlossene Wassermenge muss man ausgemittelt haben, um zu wissen, wieviel man abzulassen habe, damit ein zur Anwendung nöthiges Quantum in *M* zurückbleibe; diese von der ganzen Wassermenge in *M* abzuziehende Portion lässt man nun durch den Ablasshahn ausfliefsen, wobei aber zu bemerken ist, dass während dieser Operation der an dem Gasrohre *S* befindliche kleine Hahn *s* geschlossen bleiben muss, weil sonst durch diesen beim Oeffnen des Hahnes *A* eine Communication des über der Wasserfläche befindlichen, mit Kohlensäure erfüllten Raumes in *M*, mit der Atmosphäre hergestellt werden, und eine Portion Kohlensäure aus diesem entweichen würde. — Das Manometer *Q* zeigt die Dichtigkeit der Kohlensäure an, und da diese durch das Austreten

einer ganzen Menge Wassers aus *M* verringert ist, so muss demselben durch Nachpumpen von Wasser aus *G* abgeholfen werden. Man sieht leicht ein, dass bei dieser Methode das Gas im Gasometer stets unter demselben Druck ist wie im Mischungsgefäſse *M*.

Man sättigt nun das in *M* zurückgebliebene Wasser, unter einem Drucke von $1\frac{1}{2}$ — 2 Atmosphären etwa, mit Kohlensäure, schlieſst dann den Hahn *P* und öffnet *R*, um die über dem Wasser in *M* befindliche Kohlensäure entweichen zu lassen. Zur vollständigeren Erreichung dieses Zweckes öffnet man den Hahn *P* ein wenig, und bewirkt auf diese Weise durch die aus *G* nachdringende Kohlensäure in *M* eine Luftströmung, welche von *P* nach *R* über dem Wasser weggeht. Zu diesem Wasser werden dann die verschiedenen Ingredienzien theils in Substanz, theils als Lösungen durch *R* hinzugethan; man bedient sich hierbei, um die atmosphärische Luft abzuschlieſsen, eines möglichst in *R* schlieſsenden Trichters, an dessen Wand ein kleines Rohr von oben nach unten läuft, durch welches dann die durch die hinzugekommenen Ingredienzien aus *M* verdrängte Kohlensäure austritt. Darauf wird *R* wieder geschlossen, *P* ganz geöffnet und durch Drehen des Rührscheits *T* und entsprechendes Nachpumpen von Wasser in *G* die Sättigung des letzteren mit Kohlensäure bis zu dem erforderlichen, auf dem Manometer *Q* abzulesenden Punkte bewerkstelligt. —

Das Abziehen des Wassers und Füllen auf Flaschen geschieht dann in der Weise, wie dies weiter oben, bei Erklärung des Ablasshahns und der Zupfropfmaschine beschrieben worden ist.

Wegen der sich bei dieser Methode immer wiederholenden Manipulationen, sobald der Inhalt von *M* abgezogen ist, liefert dieser Apparat, hinsichtlich der Flaschenzahl die in einem Tage producirt werden kann, ein weniger günstiges Resultat als der Bramah'sche; aber es können doch immerhin, wenn derselbe von zwei Arbeitern bedient wird, wovon der eine nur von Zeit zu Zeit zu helfen braucht und zwischendurch noch anderweitig beschäftigt werden kann, circa 700 Flaschen täglich producirt werden.

Hinsichtlich der gefüllten sowie der zu füllenden Flaschen ist noch zu bemerken, dass ein Zerspringen derselben nicht selten ist, und namentlich beim Füllen für den Arbeiter sehr gefahrbringend werden kann, weshalb dieser sich dabei möglichst schützen muss und es zweckmäſsig ist, die zu füllenden Flaschen mit irgend einer Vorrichtung, die beim Arbeiten aber nicht zu sehr im Wege seyn darf, zu umgeben, um die beim Zersprengtwerden der Flaschen umhergeschleuderten Glassplitter zurückzuhalten. — Die gefüllten Flaschen werden sofort nach dem Füllen von einem anderen Arbeiter in Empfang genommen, der den Kork mit einer Schlinge aus Draht oder Bindfaden, die an dem Halse der Flasche befestigt wird, überzieht, um dadurch ein Wiederaustreiben der Korke zu verhindern. Beim Aufbewahren müssen die Flaschen liegen, weil beim Stehen beständig Kohlensäure durch den Kork entweicht; beim Liegen ist dies, wohl in Folge davon, dass der Kork durch die beständige Berührung mit dem Wasser dichter ist, nicht der Fall.

Die hier beschriebenen Apparate bezwecken also, wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, zunächst die Bereitung derjenigen Wasser, die, auf Flaschen gefüllt, zum Gebrauch kommen sollen, die also denen auf Flaschen von der Quelle aus versandten natürlichen entsprechen

So lange solche gefüllte Flaschen nicht entkorkt werden, erhalten sich die in ihnen enthaltenen künstlichen Wasser, selbst solche, die einen reichlichen Eisengehalt besitzen, jahrelang unverändert, ohne auch nur Spuren eines Sediments irgend einer Art auszuscheiden. Nach dem Entkorken aber, also beim Genusse des in ihnen befindlichen Wassers, müssen nothwendig, da die Bedingungen, unter denen es entstand, aufgehoben werden, sey es durch den Verlust an Kohlensäure, oder durch die Einwirkung der eindringenden Luft, Veränderungen eintreten, so dass also nur der erste Becher, der einer solchen Flasche entnommen wird, genau der wahre Repräsentant der Quelle ist, der es nachgebildet wurde, während alle folgenden, dem Inhalte der Flasche entnommenen Portionen mehr oder weniger Veränderungen erlitten haben, die gröfstentheils auf einem Verluste der den Wassern eigenthümlichen Gasarten beruhen, ein Umstand, dem natürlich sowohl die an der Quelle gefüllten und in Flaschen versandten, als die nachgebildeten unterworfen sind. Man hat diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen gesucht, dass man die Flaschen durch mit eigenthümlichen Ventilationen versehene Stöpsel verschloss, durch welche das Wasser zum Theil ablaufen konnte, ohne dass ein Hinzutreten der Luft stattfand, während indessen dennoch ein theilweises Entweichen der Gase aus dem in der Flasche Zurückbleibenden nicht verhindert wird. Uebrigens tritt einerseits der Kostenpunkt, sowie andererseits die leichte Verletzung des Mechanismus der allgemeineren Einführung solcher Verschliefsungen hindernd entgegen.

Auch diesen unabwendbaren Veränderungen eines Wassers nach dem Entkorken der Flasche zu begegnen, und im Stande zu seyn, den an den künstlichen Quellen Hülfe Suchenden jeden Augenblick ein Product zu bieten, das dem der natürlichen Quelle vollkommen gleich sey, ist man vielfach bemüht gewesen (und laufen fast alle Bemühungen dieser Art darauf hinaus), das nachgebildete Wasser beständig unter demselben Druck von kohlensaurem Gase und bei abgeschlossener atmosphärischer Luft zu erhalten; so dass der letzte Tropfen noch unter denselben Bedingungen aus dem das Quellen-Becken repräsentirenden Behälter ausfliefse, als die ersten Portionen. — Am vollständigsten wird dies erreicht in denjenigen Anstalten, die man mit dem Namen von Brunnen- oder Kurgärten belegt, wie sich solche z. B. in Dresden, Berlin, Braunschweig, Hannover und a. O. befinden, und deren innere Einrichtung eigentlich nur auf einer zweckmäfsigen Trennung und Vertheilung, resp. Anordnung der einzelnen Theile der oben beschriebenen Apparate beruht; indem man anstatt eines dort erwähnten und beschriebenen Mischungsgefäfses, in Anstalten der oben besprochenen Art, deren so viele zur Anwendung bringt, als man natürliche Quellen zu repräsentiren beabsichtigt. Die Anlage und Erhaltung solcher gröfserer Institute ist jedoch mit nicht unerheblichen Kosten verbunden, und es sind deshalb zu diesem Behufe mannigfach vereinfachte und in zierlichere Formen gebrachte Apparate construirt, die allerdings ihren Zweck, ein in ihnen enthaltenes Fluidum bis zu einem gewissen Grade mit Kohlensäure zu sättigen, dieses so mit Kohlensäure gesättigte Fluidum unter einem bestimmten Druck von kohlensaurem Gas zu erhalten und ausfliefsen zu lassen, und auf diese Weise ein moussirendes Getränk zu liefern, wohl erfüllen, aber die durchaus bei weitem nicht ausreichend sind, um in ihnen ein Mineralwasser zu bereiten, das als eine Nachbildung in dem Sinne

angesehen werden könnte, wie sie weiter oben besprochen worden ist. — Dennoch sind diese kleinen Apparate, namentlich wie man sie jetzt schon ziemlich verbreitet findet, und mit dem Namen der Liebig'schen Apparate in Deutschland meistens benennt, zu vielen Zwecken sehr brauchbar und darum wohl werth, hier einige nähere Berücksichtigung zu finden, da überdiefs ihre Construction eine recht sinnreiche ist. Die gröfste Aehnlichkeit besitzen sie hinsichtlich des Princips, wonach sie construirt worden sind, mit einem von Briet[1]) gefertigten Apparate; doch ist die Construction der sogenannten Liebig'schen Apparate noch einfacher und derselbe in Folge dessen leichter zu handhaben.

Dieser Apparat, Fig. 28, ist eine starke, aus Steingut geformte Flasche, deren Inneres, wie dies Fig. 29 im Durchschnitt zeigt, durch den doppelten Boden *A* in zwei Abtheilungen *B* und *C'* getheilt ist, wovon die obere *C'* etwa $1\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ preufs. Maafs Flüssigkeit fasst, ohne ganz davon erfüllt zu seyn, die untere *B* aber nur etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Pfd. Wasser aufnimmt.

Fig. 28.



Fig. 29.



Der untere Raum *B* ist der Kohlensäuregenerator; er wird gefüllt durch die Oeffnung *b*, und diese dann verschlossen durch den Zinnpfropfen, Fig. 30. — Dieser Stopfen ist ein solider Körper von Zinn *A*, der vermittelst einer Bajonetschloss-Einrichtung im Halse der Oeffnung *b* befestigt wird. In den Körper des Stopfens *A* ist eine Falz vertieft, in der Weise, wie dieses die Zeichnung angiebt, worin ein Ring von vulkanisirtem Kautschuck *G* liegt. Ueber diesem Kautschuckringe befindet sich ein zinnener Reif *B*, von der in der Zeichnung angegebenen Form, der sich auf dem viereckigen Theile *A'* des Zinnkörpers rück- und vorwärts bewegen, aber nicht drehen kann. Derselbe dient eines Theils zum Befestigen der ganzen Verschliessung in den Oeffnungen des Apparates, andern Theils als feste Widerlage, gegen welche sich beim Drehen der Schraubenmutter *C*, der Kautschuck-Ring *G* presst,

[1]) Bulletin de la société d'encouragement etc. 1846. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 107.

indem durch dieses Drehen der Schraubenmutter, die auf einem, in dem obern Theil des Körpers *A* eingeschnittenen Gewinde geht, ein Anziehen des ganzen Körpers *A* und zunächst des Gummiringes *G*, gegen den in dem Bajonnetschloss feststeckenden Reifen *B* veranlasst wird; dadurch presst sich das Gummi fest gegen die Wände des Halses und bewerkstelligt den hermetischen Verschluss. — Der Boden *A*, Fig. 29, welcher den inneren Flaschenraum *C'* von *B* trennt, ist bei *a*, wie dies in der Zeichnung durch die schwarzen Linien angedeutet ist, durch einige ganz feine Haarröhrchen-Oeffnungen durchbrochen, welche der in *B* entwickelten Kohlensäure als Ausweg dienen. Der über *A* befindliche Raum *C'* ist zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt, die darin

Fig. 29.



Fig. 31.

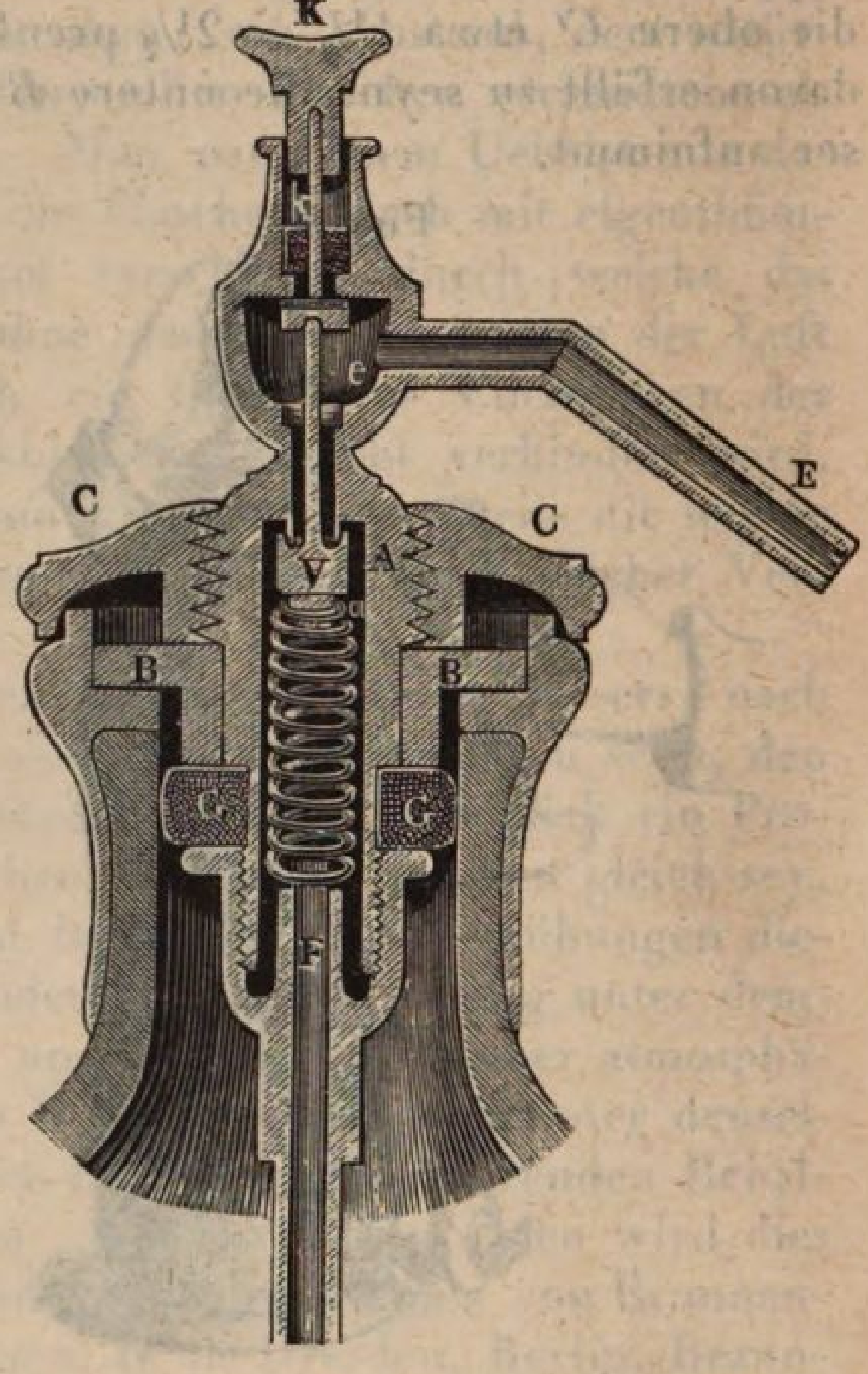
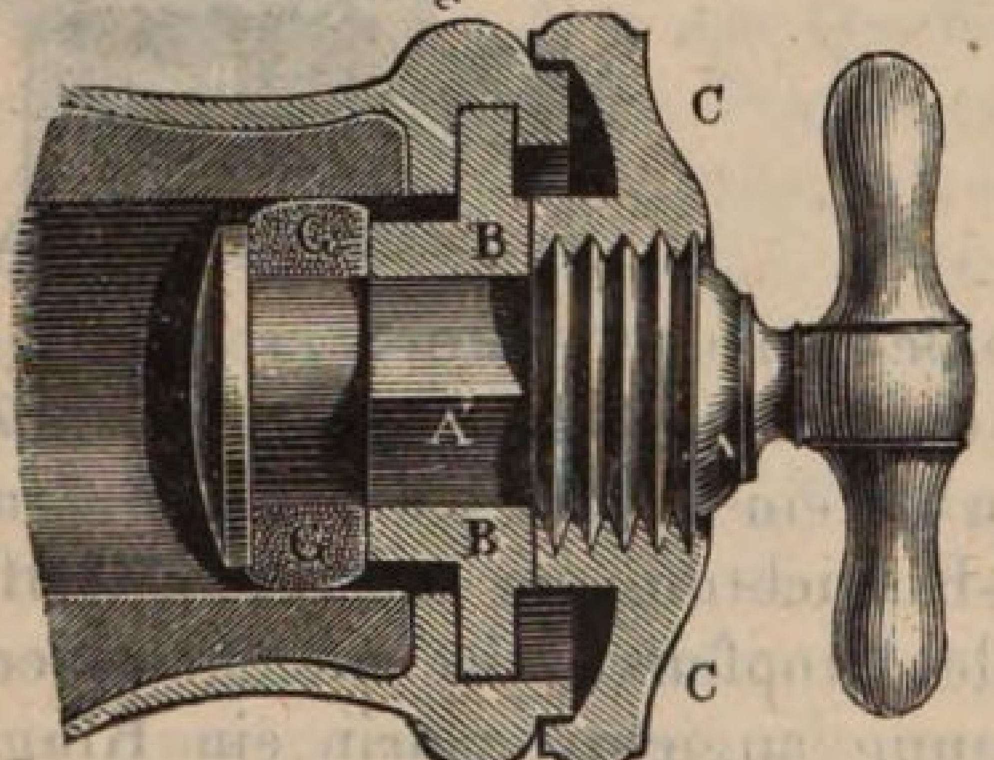


Fig. 30.



mit Kohlensäure gesättigt werden soll. — Dieses Gas entweicht durch die kleinen Oeffnungen bei *a*, und nimmt seinen Weg durch die ganze Höhe der in *C'* befindlichen Flüssigkeit, während andererseits von der Flüssigkeit in *C'* nichts durch diese Röhrchen in *B* fließt, eines Theils wegen der Enge der Röhren, anderen Theils wegen des in *B* herrschenden größeren Druckes, so dass also in *C'* eine Flüssigkeit mit Kohlensäure imprägnirt werden kann, ohne mit den Ingredienzien zur Kohlensäure-Entwickelung sich zu vermischen. — Der eigentliche Hals der Flasche *C'* wird nun durch eine Vorrichtung geschlossen, die ebenfalls aus Zinn besteht, und bestimmt ist, die mit Kohlensäure imprägnirte Flüssig-

keit aus *E* ausfliefsen zu lassen. Diese Vorrichtung zeigt Fig. 29 bei dem vollständig hergerichteten Apparate, Fig. 31, etwa in natürlicher Gröfse und im Durchschnitt. — Der Theil *A* ist ganz analog dem vorher beschriebenen Zinnpfropfen, Fig. 30, und wird auch auf die nämliche Weise in den Halse der Flasche luftdicht eingesetzt und befestigt. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass dieser (Fig. 31) nach oben in den urnenartig geformten Theil ausgeht, während jener mit einer Handhabe zum Umdrehen versehen ist, dieser seiner ganzen Länge nach eine Durchbohrung hat, während sie jenem fehlt. Diese Durchbohrung oder diese Hohlräume im Inneren des Zinnkörpers bilden drei weitere Räume *a*, *e* und *k*, die durch zwei engere mit einander verbunden sind. Unten an den Hohlraum *a* ist das zinnerne Rohr *F* geschraubt, das bis auf den durchlöcherten Boden *A*, Fig. 29, der Flasche geht. Auf dem Ende, mit dem dieses Rohr in den Hohlraum *a* (Fig. 31) des Stopfens hineinragt, ruht eine starke Spiralfeder, die gegen das Ventil *V*, und dadurch dieses gegen den kleinen, röhrenförmigen Fortsatz des in die Urne *e* führenden Canals drückt. Dieses Ventil ist ein kleiner Zinnkörper mit einem Stiele, ebenfalls von Zinn; der letztere geht durch den Canal in die Urne *e* und wird unten, wo das eigentliche Ventil *V* gegen den in die Urne führenden Canal gepresst wird, von einem kleinen Kautschuckringe umschlossen, gegen den der kleine, röhrenförmige Ansatz des Canals drückt, und dadurch einen luftdichten Verschluss bewirkt. Auf das obere Ende des Ventilstieles drückt von oben ein an dem Knopfe *K* befestigtes Stäbchen von Zinn, welches durch eine Lage von Gummischeibchen, auf dem Boden von *k*, hindurchgeht. Das von dem inneren Raume der Urne ausgehende, im Winkel gebogene Rohr *E* ist zum Abfliefsen bestimmt. Drückt man nun auf den Knopf *K*, so wird man auch das Ventil *V* abwärts bewegen, und dadurch den zur Urne und dem Abflussrohre *E* führenden Canal öffnen.

Soll dieser Apparat beschickt werden, so nimmt man die obere Verdichtung ab, und füllt den oberen Theil *C'* der Flasche ganz mit Wasser, oder einer entsprechenden Salzlösung oder Wein, je nachdem man das moussirende Getränk beabsichtigt, an. — Gesetzt es sey Wasser, so giefst man nun oben so viel wieder ab, als in dem unteren Raume *B* zur Entwickelung von Kohlensäure erforderlich ist, was sich nach der Gröfse des Apparates richtet, und setzt dann die Verdichtung mit dem Rohre luftdicht auf. — Die aus *C'* entnommene Portion Wasser giefst man nun in *B*, nachdem man vorher die Flasche geneigt hat, und schüttet dazu doppelt kohlensaures Natron und Weinsteinsäure, ungefähr in dem Verhältniss von 4 zu 3, wovon man aber zweckmäfsig eins, am besten die Weinsteinsäure, in Form kleiner Krystalle verwendet, damit nicht bei Anwendung gepulverter Substanzen die Lösung zu rasch und dadurch eine zu stürmische Entwickelung der Kohlensäure erfolge. Darauf verschliefst man durch den Zinnstopfen rasch die Oeffnung und überlässt den Apparat etliche Stunden sich selbst. Die sofort beginnende Kohlensäure-Entwickelung geht in dem Maafse fort, als sich die Substanzen im Wasser lösen. Die entwickelte Kohlensäure steigt durch die Haarröhrchen des Bodens *A* in *C'*, wird hier von der Flüssigkeit absorbirt, welche Absorption man noch durch oftmaliges Bewegen der Flasche begünstigen kann; das nicht absorbirte Gas steigt durch die Flüssigkeit hindurch und sammelt sich oberhalb derselben in

C', so dass von dieser Kohlensäure ein Druck auf die Oberfläche der darunter befindlichen Flüssigkeit ausgeübt wird, der sie zwingt, durch das bis auf den Boden A reichende Rohr bis zu dem Ventile V in die Höhe zu steigen. Wird nun durch einen Druck auf den Knopf K die durch das Ventil vermittelte Verschliefsung des zu der kleinen Urne führenden Canales aufgehoben, so presst sich die moussirende Flüssigkeit durch den Canal in die Urne, und strömt aus dieser durch das Abflussrohr E in das untergehaltene Gefäfs. — Will man mit diesem Apparate ein Getränk erzeugen, das seine Kohlensäure nicht schon beim Ausströmenlassen wieder entweichen lässt, so ist es erforderlich den Apparat nach seiner Beschickung wenigstens noch 24 Stunden an einem kühlen Orte, am besten in Eis, stehen zu lassen, ehe man das Präparat verbraucht. Ferner ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass man vor der Beschickung des Apparates sich ja genau überzeugen muss, ob die kleinen Röhrchen im Boden auch nicht verstopft sind, was namentlich, wenn der Apparat längere Zeit nicht gebraucht wurde, der Fall seyn kann. Sind diese Röhrchen verstopft, so bleibt der entwickelten Kohlensäure kein Ausweg, und sie bricht sich gewaltsam durch ein nicht gefahrloses Zertrümmern des Apparates Bahn. Man beugt einem solchen Zersprengtwerden am besten dadurch vor, dass man nach und vor dem jedesmaligen Gebrauche die Flasche sorgfältig mit lauwarmem Wasser ausspült und sich genau überzeugt, ob, wenn beide Oeffnungen der Flasche offen sind, und man Wasser in den oberen Theil derselben gebracht hat, dieses in den unteren Raum tröpfelt. — *Bl.*

Minium, syn. mit **Mennige**.

Mischungsgewicht s. **Atome** u. **Atomgewicht**.

Misspickel. Alte bergmännische Benennung für **Arsenikkies** (s. d.). *Th. S.*

Mistbad heifst in der Bleiweifsfabrikation die Vorrichtung, wo irdene Töpfe, welche die nöthige Beschickung aus Essig und metallischem Blei enthalten, verdeckt in frischen Mist, eingeschichtet werden, durch dessen Wärme die Reaction zwischen der Säure und dem Metall eingeleitet wird. *Wp.*

Mistelharz s. **Viscin**.

Mitisgrün s. **Grün, Schweinfurter**.

Mittelsalze hiefsen früher die Salze der Erden und übrigen Metalloxyde, während man die der Alkalien Neutralsalze nannte. *Wp.*

Mixtur, von *miscere*, mischen, bedeutet im Allgemeinen soviel als Gemisch, im Besondern versteht man darunter die von Aerzten verordneten flüssigen Mischungen verschiedener Arzneimittel. *Wp.*

Moder s. **Humus**.

Möhrenöl ist ein flüssiges Oel, welches durch Destillation des ausgepressten Saftes von Mohrrüben (*Daucus carota*) gewonnen wird. Es ist farblos, besitzt in hohem Grade den eigenthümlichen Geruch der Möhren und schmeckt stark und anhaltend. Specif. Gew. bei + 12° = 0,8663. Es ist in Wasser wenig löslich, aber in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. *Wp.*

Mörser, *mortarium*, von *mordere*, beifsen, zermalmen, ist das bekannte Instrument, welches man zum Zerreiben oder Zerstofsen von Substanzen anwendet. Das Material, aus welchem die Mörser bereitet werden, ist eben so verschieden, als die Form derselben. Beides entspricht dem besondern Zwecke, zu welchem man den Mörser gebrauchen will. Sehr harte Substanzen werden in Achat- oder Stahlmörsern zerkleinert und zerrieben, für minder harte gebraucht man Mörser von Eisen, Messing, Porcellan oder Glas. Auch Serpentin, Porphyr und Marmor werden zu Mörsern verarbeitet, doch ist Porcellan in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es sich nicht so leicht abreibt. Bei einem guten Mörser muss die dazu gehörige Keule mit ihrer Rundung genau in die Vertiefung des Mörsers passen. *Wp.*

Mörtel. a. Luftmörtel. Dies Gemenge aus Kalkhydrat, Wasser und Sand dient, wie bekannt, den Maurern zum Verbinden von Steinen. Um ihn von guter, zweckentsprechender Qualität darzustellen, kommt es vorzüglich auf drei Dinge an: 1) auf die Beschaffenheit des verwendeten Kalksteines; 2) auf das richtige Löschen desselben; 3) auf die gleichmäfsige Vertheilung des Kalkhydrates in dünnen Schichten zwischen dem Sande. Was die Beschaffenheit und das Brennen der Steine betrifft, so ist das Nöthigste darüber im Art. Kalk, gebrannter, Bd. IV, S. 299 u. ff. bereits angeführt. Bei dem Löschen kommt es vorzüglich darauf an, die möglichst grofse Vertheilung und Volumenvermehrung des Kalkes zu erzielen. Befeuchtet man den Kalk nur mit so viel Wasser, als er zu binden vermag, was nahezu $^1/_3$ des Gewichtes des reinen kaustischen Kalkes ausmacht, so zerfällt er unter heftiger Wärmeentwickelung zu einem feinen Pulver, welches sich übrigens noch immer scharf anfühlt. Nimmt man gar weniger Wasser, so erhält man ein Kalkpulver, welches sein Volumen noch weniger vergröfsert hat, sich sandig anfühlt, und bei nachherigem Uebergiefsen mit Wasser einen schlechten Kalkbrei liefert. Aus diesem Grunde ist es für den Maurer nicht zweckmäfsig, den Kalk in Körben nur ins Wasser zu tauchen bis er sich zu erhitzen beginnt, dann zu Pulver zerfallen zu lassen und nachher durch Zusatz von hinreichendem Wasser in Kalkbrei zu verwandeln. Er saugt bei einem solchen Verfahren anfangs etwa nur $^1/_5$ seines Gewichtes an Wasser auf und vergröfsert sein Volumen nicht sehr bedeutend, er »wächst oder gedeiht« schlecht. Guter frisch gebrannter Kalkstein wird erfahrungsmäfsig am besten mit etwa seinem dreifachen Gewichte Wasser übergossen und sobald er sich zu löschen beginnt, wobei das Wasser bis zum starken Sieden sich erhitzt, fleifsig umgekruckt. Auf diese Weise behandelt liefert er einen steifen Kalkbrei, der einen etwa $3^1/_2$mal so grofsen Raum einnimmt, wie der angewandte Kalk, und $2^1/_2$-mal dessen Gewicht an Wasser enthält. Löscht man dagegen den Kalk nur zu Pulver und fügt dann soviel Wasser zu, um einen gleich steifen

Brei zu erzielen, so wird dieser kaum das $2^1/_2$fache Volumen des Steines einnehmen und nicht zweimal dessen Gewicht an Wasser enthalten.

Bei einem gröfseren Verbrauche an Kalk pflegt man den Brei »einzusumpfen«, d. h. man löscht denselben in einem Troge mit seinem dreifachen Gewicht an Wasser, fügt, nachdem das Löschen unter fleifsigem Mengen ganz beendet, noch ebenso viel Wasser hinzu, und lässt den so verdünnten Brei in eine grofse Grube ablaufen, deren Wände hinreichend porös seyn müssen, um ein rasches Durchlassen des überschüssig zugesetzten Wassers zu gestatten. Mancherlei Vortheile werden hierdurch erzielt. Man kann eine so grofse Menge Kalk vorräthig löschen, wie man nicht im Stande wäre auf einmal in Arbeit zu nehmen, wegen der Unmöglichkeit des genügenden Umkruckens und der Herstellung so grofser hölzerner Bottiche. In einer Grube selbst aber zu löschen, ist sehr fehlerhaft, weil dadurch in dem Kalkbrei Erdtheile aufgeschlämmt werden, was so gut wie schmutziges Wasser sorgfältigst zu vermeiden ist, indem solche Unreinigkeiten die Festigkeit des Mörtels und sein Anhaften sehr beeinträchtigen. Der meiste Kalk enthält ferner Alkalien, welche zum Theil als kohlensaure, schwefelsaure u. s. w. Salze beim Trocknen der Mauern auswittern, zum Theil leicht Feuchtigkeit anziehen und dadurch ein Nassbleiben der Oberfläche der Mauern veranlassen. Beides ist von gleichen Nachtheilen in vielen Fällen begleitet, hat man aber viel überschüssiges Wasser nach dem Löschen zugesetzt und lässt dieses durch den Boden abziehen oder giefst es von dem dicken Kalkbrei ab, so wird natürlich die gröfste Menge der löslichen Salze ausgewaschen. In der Grube gelingt die Entfernung alles überschüssiges Wassers natürlich am besten, und längere Zeit aufbewahrter Kalkbrei ist besser »speckiger«, als frisch bereiteter, da alle noch nicht gleich ganz zerfallenen Körnchen sich nach und nach vertheilen können. Es bildet sich rasch eine Decke von kohlensaurem Kalk, die das fernere Eindringen der Kohlensäure so vollständig hindert, dass man Kalkbrei noch nach dreihundert Jahren vollkommen gut in Gruben erhalten gefunden hat, mit Ausnahme einer dünnen Decke.

So gut wie die oben angeführten Verhältnisse der Wasseraufnahme und des Wachsens nur bei ziemlich reinem, »fettem« Kalke richtig befunden werden, so lässt sich auch nur für solchen die Menge des beizumengenden Sandes angeben. 1 Cubikfufs steifer Kalkbrei wird 3—4 Cubikfufs Sand, etwa höchstens 5—6mal sein Gewicht vertragen. Magerer Kalk darf manchmal nur mit seinem gleichen Volumen Sand versetzt werden. Der Sand soll nicht zu fein und nicht zu grob seyn, am besten ist rauher und eckiger. Thoniger, erdhaltiger Sand ist der allerschlechteste; wo man keinen anderen haben kann, soll man wo möglich diese Theile abschlämmen. Bei Mauern aus rauhen Bruchsteinen kann man recht vortheilhaft einen Theil des Sandes durch grobe haselnussgrofse Kiesel ersetzen und dadurch das Volumen des Mörtels bedeutend vermehren.

Die Erhärtung des Luftmörtels ist von mehreren Ursachen bedingt. Durch Aufnahme von Kohlensäure geht das Kalkhydrat, wo es von der Luft berührt wird, rasch in basich kohlensauren Kalk über, indem jenes die Hälfte seines Wassers verliert: $2(CaO . HO) + CO_2 = (CaO . HO + CaO . CO_2) + HO$. Das Wasser verdampft und das darin gelöste Kalkhydrat krystallisirt, indem es Kohlensäure anzieht. Eine neue Menge von Kalkhydrat löst sich in dem freiwerdenden Wasser u. s. f. Der

Sand soll den Zutritt der Luft in das Innere der Mörtelmassen vermitteln, da sonst das Kalkhydrat nur sehr langsam Kohlensäure anziehen kann und nur langsam zu einer sehr zerreiblichen Masse eintrocknet. In dieser Beziehung ist es natürlich ganz gleichgültig, welche chemische Zusammensetzung der Sand besitzt, ob es Quarz oder Kalk, Sand u. s. w. ist, sofern er nur den beigemischten Kalkbrei in dünne Schichten vertheilt und auch im Innern der Luft zugänglich macht. Nicht so ist es in Bezug auf die fernere sehr langsam stattfindende Einwirkung, welche zwischen dem Kalk und Quarzsand eintritt. Man hat nämlich gefunden, dass die Quarzkörner in sehr altem Mauerwerk sich ganz angefressen zeigen und dass, wenn man den Kalk in Säure löst und diese verdampft, eine beträchtliche Menge Kieselerde im gallertartigen Zustande abgeschieden wird, ein offenbarer Beweis, dass allmälig eine chemische Verbindung von Kalk mit Kieselerde entstanden ist. Die aufserordentliche Festigkeit alles sehr alten Mauerwerkes im Vergleich mit neuem, muss dieser Bildung zugeschrieben werden, und in einigen hundert Jahren wird man die von uns verbrauchten Mörtel ebenso fest finden, wie wir heute den unserer Vorfahren.

Alles schlammige Wasser, so wie das stark salzhaltige, wirkt höchst schädlich bei seiner Anwendung zum Mörtel, ersteres verhindert die unmittelbare Berührung und feste Verbindung der sich ausscheidenden und krystallisirenden Kalktheilchen, letzteres giebt zur Bildung von Ausblühungen und feuchten Mauern Veranlassung.

b. Wasser- oder Hydraulischer Mörtel, Cäment (s. d. Art. Bd. II, S. 6 u. ff.). Durch Analysen, welche Pettenkofer[1]) anstellen liefs, hat er wesentlich zur Erweiterung der Kenntniss des Vorganges bei der Erhärtung des hydraulischen Mörtels beigetragen; er hat nämlich gezeigt, dass der beste Cämentstein, der sogenannte Portlandcäment eine bedeutende Menge, über 8 Proc., von Kali und Natron enthält, dass dies aber auch bei dem Romancäment und den deutschen hydraulischen Kalken der Fall ist, wenn auch in geringerem Grade. Der thonige Bestandtheil der hydraulischen Kalke ist durch diesen Gehalt beider Alkalien sehr leicht schmelzbar geworden, er geht in Schmelzung bei einer Temperatur über, wo der Kalk seine Kohlensäure noch nicht verloren hat, daher noch nicht die Kieselsäure übersättigt. Wird aber das Pulver des Steines nach vollendetem Brennen mit Wasser angerührt, so verdrängt der Kalk die Alkalien, welche sich lösen, und bildet zeolithähnliche Verbindungen, welche die Erhärtung der Masse bedingen.

Ferner hat Pettenkofer gezeigt, dass die physikalische Beschaffenheit des Pulvers des gebrannten Steines von grofsem Einfluss ist, dass nämlich der festeste Cäment jeder Zeit von dem Steinpulver geliefert werden wird, welches sich am dichtesten zusammenlegt. Dies wird offenbar bedingt durch die Form der kleinen Theilchen, woraus das Pulver besteht, was man selbst leicht unter dem Mikroskope sehen kann, wenn man das mit Terpentinöl befeuchtete Pulver betrachtet. Das Pulver von deutschen Cämentsteinen zeigte sich hierbei als aus rundlichen Körnchen, das des Portlandcäment als aus feinen Blättchen bestehend, ersteres hatte ein specif. Gew. von 2,723, letzteres von 3,05. Als man ein Gläschen mit dem deutschen Cämentpulver füllte, so nahm es 17,53

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 358 u. ff. aus dem Kunst- und Gewbl. Bayern.

Grm. davon auf, dem ermittelten specif. Gew. zu Folge hätte dies Gläschen 19,63 Grm. Portlandcämentpulver fassen müssen; es nahm aber in Folge der Fähigkeit dieser Pulvertheilchen, sich dichter aneinander zu legen, 31,788 Grm. auf, oder anders ausgedrückt, ein bayrischer Cubikfufs fasste 45 Pfd. deutschen Cämentpulvers, musste nach dem specif. Gew. berechnet 50 Pfd. Portlandcäment aufnehmen, wog aber 83 Pfd., also 33 Pfd. mehr.

Aehnliches ist bereits früher von Gay-Lussac beim Gyps beobachtet worden, er fand nämlich, dass Gyps aus den härtesten Gypssteinen gebrannt auch die härtesten Gypsgüsse liefern.

Der durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure unbrauchbar gewordene hydraulische Cäment lässt sich durch nochmaliges Brennen bisweilen etwas verbessern, liefert jedoch unter keinen Umständen mehr ein gutes Product.

Mit gleichen Theilen feinem Sand gemengt, erlangt der Portlandcäment eine aufserordentliche Härte, zu Bewurf an der Luft verträgt er je nach der Festigkeit, die man verlangt, 4—5mal sein Vol. an Sandzusatz. Die mit Wasser angerührten Massen müssen rasch verarbeitet werden und man muss aufserdem Sorge tragen, dass sie nicht zu rasch austrocknen. Am festesten werden sie, wenn sie einige Wochen in Wasser liegen bleiben.

Pettenkofer macht mit Recht darauf aufmerksam, dass man vielleicht mit dem gröfsten Vortheil manche Mergel in gute Cämente verwandeln könne, wenn man sie mit Kochsalzlösung getränkt brenne. Er verspricht darüber weiter Versuche anzustellen. *V.*

Mohnöl s. Fette. Bd. III, S. 99.

Mohnsäure syn. mit Mekonsäure.

Mohr heifsen von ihrer schwarzen oder grauen Farbe mehrere Präparate, die übrigens in ihrer Darstellung und chemischen Constitution sehr verschieden sind. (Vergl. d. Art. Aethiops, Eisenmohr, Platinmohr, Iridiummohr.) *Wp.*

Mohrenkopf ist der Name eines jetzt nicht mehr gebräuchlichen Kühlapparats. Er bestand in einem den Helm der Detillirblase einschliefsenden und darüber hinaus ragenden metallenen Mantel, in welchen beständig kaltes Wasser hineingeleitet wurde, während das heifs gewordene durch eine seitliche Oeffnung oben abfloss. *Wp.*

Moiré métallique, Metallmoire. Alard machte 1814 die Entdeckung, dass, wenn verzinntes Eisenblech mit Königswasser übergossen, dieses mit Salpetersäure abgespühlt und dann mit Kalilauge die Fläche abgewaschen wird, der Spiegel derselben verschwindet und statt dessen perlmutterartige Zeichnungen darauf zu sehen sind, deren Glanz man erhält, indem man sie mit einem durchsichtigen, entweder farblosen oder beliebig gefärbten Firniss überzieht. Dies rührt von der Krystallisation des Zinnes her. Deshalb erhält man auch verschiedenes Moiré, je nachdem das Zinn rascher oder schneller erstarrt ist. Durch stellenweises oder über die ganze Fläche ausgedehntes Schmelzen der Zinndecken und rasches oder langsames Abkühlen kann man

feineren oder gröfseren Moiré erhalten und einigermaafsen Zeichnungen hervorrufen. 200 Thle. feines Zinn mit 2—3 Thln. Kupfer und 2 Thln. Arsen legirt, soll die schönsten Zeichnungen geben, Bleigehalt aber sehr nachtheilig seyn. Auch die Unterlage ist nicht gleichgültig. Sehr gutes Eisen ist hartem vorzuziehen. Auf reinem Zinn, selbst auf manchen Stanniolblättern lässt sich ebenfalls das Moiré herstellen. *V.*

Molybdän. — **Wasserblei.** — Einfaches Metall. — Von Scheele [1]) 1778 im Molybdänglanz (s. d.) entdeckt, den er zuerst vom Graphit unterschied; das Metall wurde von Hjelm [2]) und darauf von Bucholz [3]) dargestellt und näher studirt. Die ausführlichsten Untersuchungen über das Molybdän und seine Verbindungen verdanken wir aufserdem vorzüglich Berzelius [4]), Svanberg und Struve [5]). —

Es kommt in der Natur nur in geringer Menge vor, am häufigsten an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, auch als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz, s. d.) und Molybdänsäure (Molybdänocker, s. d.). — Zeichen: Mo. —

Atomgewicht : 575 (Svanberg und Struve, die 574,829 fanden).

Das Metall wird aus den Oxyden oder selbst aus dem sauren molybdänsauren Kali durch Erhitzen in einem Kohlentiegel bis zur Weifsglühhitze erhalten; auf leichtere Weise, wenn eine Oxydationsstufe desselben in einem Porcellanrohr ins Weifsglühen gebracht wird, während man einen Strom trockenes Wasserstoffgas darüber leitet; auch in dem Knallgasgebläse und in dem Kreise einer starken galvanischen Säule werden die Sauerstoffverbindungen reducirt. Wenngleich die Reduction, die selbst von dem Löthrohr auf der Kohle mit kohlensaurem Natron ausführbar ist, ziemlich leicht geschieht, so bedarf doch das Molybdän zum Schmelzen der stärksten Weifsglühhitze. — Es ist dann silberweifs, glänzend, lässt sich etwas ausplatten und ritzt zwölflöthiges Silber; das specif. Gew. ist zu 7,4 und 8,6 gefunden worden. Das durch Wasserstoff reducirte ist eine graue, pulverförmige Masse, welche beim Reiben Metallglanz annimmt und die Elektricität leitet. An der Luft bleibt das Metall bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, erhitzt man es langsam, so läuft es erst bräunlichgelb, dann blau an, entzündet sich zuletzt und verbrennt zu Molybdänsäure. Durch Schmelzen mit Salpeter oxydirt es sich mit Heftigkeit, mit Kalihydrat nur schwierig; mit einer Lösung des letztern gekocht, wird es nicht aufgelöst. Salpetersäure oxydirt das Molybdän leicht; concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Wirkung darauf, in der Wärme löst es sich darin unter Entwickelung von schwefliger Säure. Verdünnte Schwefelsäure, sowie Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen es selbst beim Kochen nicht an. Von Chlorwasser und Arsensäure wird es gelöst, wenig von Phosphorsäure, Borsäure und den organischen Säuren. Es reducirt Silber- und Quecksilberoxyd, wenn man es damit zusammen-

[1]) Scheele opuscula; Bd. 1, S. 200.

[2]) Crell's chemische Annalen; in den Jahrgängen 1790, 1791, 1792 und 1794.

[3]) Scherer's Journal der Chem.; 1802 Bd. 9, S. 485. Gehlen's allgemeines Journal der Chem.; 1804 Bd. 4, S. 598.

[4]) Schweigger's Journal; Bd. 22, S. 51; Bd. 23, S. 186. Annalen der Physik; Bd. 4, S. 153; Bd. 6, S. 331; Bd. 7, S. 261.

[5]) Journal für praktische Chemie; Bd. 44, S. 257.

reibt. In einem Strome von Wassergas geglüht, oxydirt es sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas. *Lp.*

Molybdän, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen. Wohl in den meisten Fällen wird man das Molybdän als Molybdänsäure in der zu untersuchenden Substanz haben; wo dieses nicht stattfindet, in den Molybdänoxydul- und Oxydverbindungen, ist es am rathsamsten, durch Salpetersäure oder salpetersaures Kali zu Molybdänsäure zu oxydiren. — Aus der vorher angesäuerten Lösung wird die Molybdänsäure als Schwefelmolybdän gefällt, indem man in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch ein brauner Niederschlag entsteht, den man auf einem gewogenen Filter sammelt; das Waschwasser ist in der Regel etwas blau gefärbt, man muss es daher nochmal mit Schwefelwasserstoff versetzen und den so erhaltenen Niederschlag zum ersten hinzufügen. Nach dem vorsichtigen Trocknen wird das Gewicht des Niederschlages bestimmt, darauf eine gewogene Menge in einem Wasserstoffstrome so lange erhitzt, als noch Gewichtsabnahme stattfindet, und das zurückbleibende Molybdänsulphuret gewogen, woraus die Quantität des Molybdäns im ganzen Niederschlage leicht zu berechnen ist. Statt Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Flüssigkeit zu leiten, kann man auch die neutralisirte Lösung mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzen und nach dem Verdünnen mit Wasser aus der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure das Schwefelmolybdän fällen; man digerirt den Niederschlag einige Zeit mit der Säure und verfährt dann gerade so, wie vorhin angegeben ist. — Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak lassen sich genau auf die Weise bestimmen, dass man dieselben im Wasserstoffstrome mit einer einfachen Spirituslampe erhitzt; bei dieser Reduction bildet sich das Oxyd, welches durchaus nicht flüchtig ist und das nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome gewogen wird. — Die Molybdänsäure in alkalischen Lösungen kann man mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen. Die Flüssigkeit wird vorher mit Salpetersäure neutralisirt, dann basisch salpetersaures Quecksilberoxydul hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt ihn nach einigen Stunden auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filter, süſst ihn mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100^0. Ein gewogener Theil desselben wird durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome in Oxyd verwandelt und aus der Menge desselben die Quantität des Molybdäns im ganzen Niederschlage berechnet.

Von den Metalloxyden, deren Schwefelverbindungen nicht in einem alkalischen Schwefelmetall löslich sind, kann die Molybdänsäure dadurch getrennt werden, dass man entweder die Lösung derselben mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und filtrirt, oder die trockene Verbindung mit 3 Theilen Schwefel und eben so viel kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und filtrirt. In beiden Fällen ist in der filtrirten Lösung alles Schwefelmolybdän enthalten, welches man mit einer verdünnten Säure ausfällt, wie oben angegeben ist; auf dem Filter bleiben nach dem vollständigen Aussüſsen die übrigen Schwefelmetalle zurück. — Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron kann man die Molybdänsäure in Verbindungen von Metalloxyden, die nicht in kohlensaurem Natron löslich sind, trennen;

Wasser löst aus der geschmolzenen Masse das molybdänsaure und überschüssige kohlensaure Alkali, aus welcher Lösung, nach Neutralisation mit Salpetersäure, die Molybdänsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt wird. Diese Methode lässt sich auch anwenden zur Analyse der molybdänsauren alkalischen Erden. — Von den Alkalien wird die Molybdänsäure mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul getrennt (s. oben). *Lp.*

Molybdänchlorid. Mo Gl_2 (Berzelius). Man lässt über Molybdänpulver von atmosphärischer Luft freies Chlorgas streichen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt; gelinde erhitzt, entzündet sich das Metall für einen Augenblick an der Oberfläche, dieses hört aber bald auf und es erscheint ein tief dunkelrothes Gas, das sich in den kälteren Theilen des Apparats zu dunkeln, metallisch glänzenden, dem Jod ähnlichen Krystallen condensirt. Sie sind leicht schmelzbar und sublimiren bei einer geringen Hitze. An der Luft rauchen sie im ersten Augenblick, zerfliefsen dann und die anfangs schwarze Farbe der Flüssigkeit geht durch blaugrün, grüngelb, dunkelroth, rostfarben endlich in gelb über. In einem Gefäfse aufbewahrt, das atmosphärische Luft enthält, absorbiren sie Sauerstoff, und über den Krystallen setzt sich ein Sublimat von Biacichlorid ab. Das Molybdänchlorid, in Wasser geworfen, lösst sich darin mit solcher Heftigkeit, dass die Flüssigkeit braust und kocht, als wenn sich ein Gas entwickelte, was aber nicht der Fall ist. Eine geringe Menge des Chlorids, mit vielem Wasser übergossen, giebt eine Lösung, welche durch die oxydirende Einwirkung der Luft bald grün oder blau wird; eine concentrirtere Lösung hält sich recht gut und kann in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet werden, worauf das Chlorid mit schwarzer Farbe zurückbleibt. — In aufgelöster Form kann man das Chlorid aufserdem erhalten, wenn man Molybdänmetall mit Salzsäure digerirt und von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe erhalten hat; oder wenn Molybdänsäure und Molybdänpulver zusammen mit Salzsäure digerirt werden, bis alle Molybdänsäure aufgelöst und die Flüssigkeit roth geworden ist; statt des Molybdäns kann man auch metallisches Kupfer anwenden. Aus allen diesen Lösungen fällt Ammoniak Molybdänoxydhydrat. — Basisches Molybdänchlorid wird erhalten durch Lösen des Oxydhydrats im Chloride; beim freiwilligen Verdunsten bleibt eine dunkle, nicht krystallinische, leicht blau werdende Masse zurück, die sich im Wasser leicht wieder löst.

Molybdänchlorid-Ammonium. Man versetzt, nach Berzelius, eine Lösung des Chlorids nur so lange mit Ammoniak, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden; nach dem freiwilligen Verdunsten schiefst das Doppelsalz in kleinen, braunen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. *Lp.*

Molybdänchlorür. Mo Gl (Berzelius). Existirt in zwei Modificationen, die sich durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Die eine wird erhalten, wenn man Oxydulhydrat bis zur Sättigung in Salzsäure löst und die dunkle Flüssigkeit verdunstet, wo alsdann eine schwarze, zähe und endlich zerborstene Masse zurückbleibt. Sie ist in Wasser löslich, giebt, im luftleeren Raume erhitzt, Wasser und Salzsäure, während ein in Wasser unlösliches Pulver, ein basisches Chlorür, zurück-

bleibt. — Die andere Modification wird so bereitet, dass man über glühendes Molybdänmetall Molybdänchlorid in Gasform leitet, welches absorbirt wird und das Molybdänpulver in eine zusammengebackene, nach dem Erkalten dunkelrothe Masse verwandelt. Bis zu einer Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, in einem Gefäfse erhitzt, das den Luftwechsel nicht zulässt, bildet sie ein verworren krystallisirtes, dunkel ziegelrothes Sublimat. In kaltem und heifsem Wasser, sowie in warmer Salzsäure, ist dieses Molybdänchlorür unlöslich; mit Kali digerirt, entsteht Chlorkalium mit Hinterlassung von schwarzbraunem Oxydulhydrat.

Molybdänchlorür-Ammonium. Molybdänchlorür mit Salmiak gemischt, giebt ein dunkles, krystallisirbares Doppelsalz.

Molybdänchlorür-Kalium. Bringt man in eine Flasche Quecksilber und eine Lösung von Molybdänoxyd in Salzsäure und schüttet allmälig flüssiges Kaliumamalgam hinzu, so entsteht eine dunkle Flüssigkeit, die beim Abdampfen ein völlig schwarzes, efflorescirendes Salz, eine Doppelverbindung von Chlorkalium mit Molybdänchlorür giebt. Beim Auflösen in Wasser hinterlässt sie ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz, welches sich durch im Ueberschuss hinzugekommenes Kali gebildet hat. *Lp.*

Molybdäncyanid, -cyanür, -supercyanid. Im isolirten Zustande sind sie unbekannt, nach Berzelius kann man aber die Niederschläge, welche Blutlaugensalz in Lösungen des Molybdänoxyds, -oxyduls und der Molybdänsäure in Säuren hervorbringt, als Verbindungen dieser Körper mit Eisencyanür betrachten. —

Eisen-Molybdäncyanid. Dunkelbraunes Pulver, im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich. Von Ammoniak wird es zersetzt, welches an die Stelle des Molybdäns tritt, so dass sich in der Flüssigkeit Ammoniumeisencyanür und Molybdänoxydhydrat in Auflösung befinden. Dieses kann durch etwas Salmiak gefällt, oder das Auflösen desselben gleich anfangs durch Zusatz von etwas Salmiak zum Ammoniak verhindert werden. —

Eisen-Molybdäncyanür. Dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löslich. In der ammoniakalischen Lösung bringt Salmiak einen braunen Niederschlag hervor, während die darüber stehende Flüssigkeit eine schwache Purpurfarbe behält. —

Eisen-Molybdänsupercyanid. Der Niederschlag besitzt eine etwas hellere, rothbraune Farbe, als die vorhergehenden. Blutlaugensalz im Ueberschuss zugesetzt, löst ihn mit derselben Farbe wieder, Ammoniak löst ihn dagegen augenblicklich zu einer farblosen Flüssigkeit, wodurch er sich leicht von den vorhergehenden unterscheiden lässt. *Lp.*

Molybdänfluorid: $MoFl_2$ (Berzelius). Fluorwasserstoffsäure wird mit Oxydhydrat gesättigt. Die Flüssigkeit ist roth, bei grofsem Ueberschuss an Säure fast farblos. Ist die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden, so tritt beim Verdunsten leicht eine blaue Färbung ein. Der trockene Rückstand ist schwarz und krystallinisch, in Wasser mit rother Farbe löslich. Wurde beim Verdunsten zu stark

erhitzt, so geht leicht ein Theil der Säure fort, und es bleibt dann eine entsprechende Quantität Oxyd im Wasser ungelöst.

Molybdänfluorid-Ammonium. Wie die entsprechende Natriumverbindung (s. d.) erhalten.

Molybdänfluorid-Kalium. Die Lösung von Molybdänfluorid wird mit Fluorkalium versetzt. Das Doppelsalz fällt als rostgelbes Pulver nieder, welches in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Molybdänfluorid-Natrium bildet nach dem Verdunsten eine rostgelbe Salzmasse, die in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechende Kaliumverbindung. *Lp.*

Molybdänfluorür: Mo Fl (Berzelius). Oxydulhydrat wird in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; die purpurrothe Flüssigkeit trocknet in gelinder Wärme zu einem Firniss von derselben Farbe ein, bei stärkerer wird er braun und im Wasser zum Theil unlöslich.

Molybdänfluorür-Ammonium gleicht vollkommen der entsprechenden Kaliumverbindung.

Molybdänfluorür-Kalium fällt in blass rosenrothen Flocken nieder, wenn eine Lösung von Molybdänfluorür mit Fluorkalium versetzt wird. Bei Gegenwart von etwas freier Säure wird es vom Wasser gelöst und setzt sich während des Verdunstens oder beim Erkalten in Form eines dunkel rosenrothen Pulvers ab, das beim Troknen heller wird.

Molybdänfluorür-Natrium ist leichter löslich, als die Kaliumverbindung, und setzt sich beim Abdampfen als rosenfarbiges, krystallinisches Pulver ab. *Lp.*

Molybdänglanz. Natürlich vorkommendes Schwefelmolybdän, MoS_2. Krystallinisch blättrige Massen von licht bleigrauer Farbe und starkem Metallglanz. Selten als deutliche hexagonale Tafeln vorkommend. Etwa von Gypshärte; abfärbend. Specif. Gew. = 4,5 — 4,6. In erhitztem Königswasser wird es vollständig gelöst. Nach Svanberg und Struve[1]) enthält der Molybdänglanz aufser seinen beiden Hauptbestandtheilen eine kleine Menge von Phosphorsäure (oder Phosphor). Auf diese Beimengung hat man bei der Bereitung des molybdänsauren Ammoniaks aus dem Molybdänglanz Rücksicht zu nehmen. Der Molybdänglanz findet sich an vielen Orten im Urgebirge, so wie auf Gängen und Lagerstätten, besonders von Magneteisen- und Zinnerzen. *Th. S.*

Molybdänige Säure. Eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff, in welcher sich das Metall zum Sauerstoff wie 5 : 14 verhält, wurde von Bucholz so genannt; Berzelius zeigte später, dass sie zweifach molybdänsaures Molybdänoxyd ist (s. d. S. 369). *Lp.*

Molybdänjodid: MoI_2 (Berzelius), wird durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Oxydhydrat erhalten. Die Auflösung ist roth und giebt nach der Verdunstung an der Luft ein krystallisirtes Salz, das im durchfallenden Lichte roth, im reflectirten braun erscheint. Bei erhöhter Temperatur wird es zersetzt, es bildet sich Jodwasserstoffsäure und Oxyd bleibt zurück. Nach freiwilligem Verdunsten ist es wieder löslich in Wasser. *Lp.*

[1]) Journal f. prakt. Chemie, Bd. XLIV, S. 257.

Molybdänjodür: MoI (Berzelius). Molybdän und Jod wirken im trockenen Zustande selbst bei Glühhitze nicht auf einander. Durch Lösen von Oxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure erhält man eine Verbindung, die in allen Punkten dem löslichen Chlorür gleicht. *Lp.*

Molybdänkies, syn. mit **Molybdänglanz.**

Molybdänkieselfluorid. (Berzelius.) Bei Ueberschuss von Säure ist es in Wasser löslich. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so trocknet sie zu einer schwarzen, nicht krystallisirten Masse ein. Wasser zieht daraus den blau gewordenen Theil aus und lässt ein dunkelschwarzes Pulver zurück, welches die neutrale Verbindung ist. Bei lang dauernder Einwirkung des Wassers erleidet es eine partielle Zersetzung; das Wasser löst ein saures Salz und lässt ein basisches zurück. Ammoniak zerlegt selbst das trockene Salz, zieht Fluor aus und lässt braunes, flockiges kieselsaures Molybdänoxyd zurück. *Lp.*

Molybdänkieselfluorür. (Berzelius.) Im Ueberschuss der Säure löslich. Beim freiwilligen Verdunsten trocknet es nicht ein; beim Erhitzen geht der Ueberschuss der Säure fort und die neutrale Verbindung bleibt mit schwarzer Farbe zurück. Ammoniak fällt aus der Auflösung dunkelbraunes, flockiges kieselsaures Molybdänoxydul. *Lp.*

Molybdänkieselsuperfluorid. (Berzelius.) Durch Lösen von Molybdänsäure in Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die zu einer citronengelben, undurchsichtigen Masse eintrocknet. In Wasser ist sie gröfstentheils mit gelber Farbe wieder löslich; was zurückbleibt, ist eine basische Verbindung. *Lp.*

Molybdänocker: Molybdänsäure, MoO_3, als Ueberzug auf Molybdänglanz, mitunter auch selbstständig und in gröfseren Partien auftretend. Erdige Masse von gelber, orangegelber, seltener von zeisiggrüner Farbe, welche Nüancen von zufälligen Verunreinigungen herrühren. *Th. S.*

Molybdänoxychlorid (Molybdänbiacichlorid): $2MoO_3 + MoCl_3$, wurde von Berzelius entdeckt, Rose[1]) erkannte aber erst die richtige Zusammensetzung. Wenn man Molybdänoxyd (s. d.) in einem Chlorgasstrome ganz gelinde erhitzt, so wird das Gas energisch absorbirt und die Verbindung sublimirt in den kältern Theil des Apparats. Eine andere Methode ist die, dass man auf ein Gemenge von Molybdänsäure und schwefelsaurem Kali concentrirte Schwefelsäure giefst, diese darauf in einer Retorte so weit als möglich abdampft, dann Chlornatrium hinzufügt und von Neuem erhitzt, wo sie dann ebenfalls, aber nicht so schön, sublimirt. — Das Molybdänoxychlorid bildet gelblich weifse, schön glänzende Blättchen, an denen selbst unter dem Mikroskop keine Krystallform zu erkennen ist; sie sublimiren noch unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen; bei Behandlung mit Wasser zerfallen sie in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure, die beide in Auflö-

[1]) Annalen der Physik Bd. 40. S. 399.

sung bleiben; auch in Weingeist lösen sie sich. Der Geschmack ist scharf, zusammenziehend, hintennach säuerlich. *Lp.*

Molybdänoxyd: MoO_2, entsteht durch Glühen von Molybdänoxydhydrat im luftleeren Raume (Berzelius), oder wenn Molybdänsäure in einem Wasserstoffstrome einer nicht stärkeren Hitze ausgesetzt wird, als eine einfache Spirituslampe geben kann. (Svanberg und Struve.) Die anderen Methoden, molybdänsaures Ammoniak bei Luftabschluss zu glühen, oder ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak zu mengen, zu glühen und dann die lösliche Chlorverbindung mit Wasser auszulaugen, geben wahrscheinlich ein mit Stickstoffmolybdän verunreinigtes Präparat. — Das Oxyd ist rothbraun. Schwefelsäure und Weinsteinlösung nehmen bei anhaltender Digestion nur Spuren davon auf, und nach Abgiefsen der Flüssigkeit wird es durch neue Schwefelsäure oder Weinsteinlösung nicht angegriffen. Fluorwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken nicht darauf ein, auch trockenes Chlorwasserstoffgas in der Glühhitze nicht. Von kaustischem Kali wird es auf nassem Wege weder oxydirt noch gelöst. Von Salpetersäure und beim Glühen an der Luft wird es oxydirt. Mit Molybdänpulver gemengt, und in einem verschlossenen Gefäfse der Weifsglühhitze ausgesetzt, wird es nicht verändert.

Das Molybdänoxydhydrat wird aus der Lösung eines Molybdänoxydsalzes oder von Molybdänchlorid (s. d.) durch Ammoniak gefällt. Letzteres muss im Ueberschuss zugesetzt werden, weil das Oxyd — besonders mit Salzsäure — ein in Wasser lösliches basisches Salz giebt und in reinem Wasser das Hydrat etwas löslich ist. Aus einer sehr verdünnten Lösung fällt Ammoniak nicht eher etwas, als bis man eine concentrirte Lösung von Salmiak zusetzt. Aus demselben Grunde darf das Aussüfsen mit Wasser nur so lange währen, bis die Salze fortgenommen sind; am besten wendet man zuletzt Weingeist an, der weniger löst. Das Hydrat wird zwischen Papier ausgedrückt und im luftleeren Raume getrocknet. — Es ist rostbraun, vollkommen dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat ähnlich. Lässt man das feuchte Hydrat auf Löschpapier an der Luft liegen, so wird es an der Oberfläche glänzend, nimmt eine dunklere Farbe an und beginnt zu zerfliefsen; es geht nämlich in eine höhere, weit löslichere Oxydationsstufe über. In vielem Wasser ist das Oxydhydrat löslich, wie schon angeführt wurde. Diese Auflösung ist dunkelroth, gelatinirt, wenn man sie in einem verschlossenem Gefäfse 3 bis 4 Wochen aufbewahrt, röthet Lackmus, welche Eigenschaft das mit Salmiak daraus gefällte Oxydhydrat behält, und schmeckt etwas zusammenziehend, hintennach metallisch; dem freiwilligen Verdunsten überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann zu einer dunkelbraunen, fast schwarzen, an den Rändern grünen und blauen Masse ein, die in Wasser nicht mehr löslich ist. Kaustisches Kali löst das Hydrat nicht; dieses geschieht durch kohlensaures Alkali, und in noch stärkerem Maafse durch doppelt kohlensaures, woraus ein Theil beim Kochen wieder gefällt wird; eine Lösung in kohlensaurem Ammoniak wird durch Kochen vollständig ausgefällt; der Niederschlag ist schwerer und heller gelb, als der mit kaustischem Ammoniak entstandene, löst sich aber beim Auswaschen, wie dieser, in Wasser. Eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlensaurem Alkali verwandelt sich an der Luft in molybdänsaures Salz. *Lp.*

Molybdänoxydhydrat s. **Molybdänoxyd.**

Molybdänoxydsalze. Sie sind bei einem Gehalt an Krystallwasser roth, in wasserfreiem Zustande schwarz. Ihre Auflösungen haben einen zusammenziehenden, hintennach metallischen Geschmack. Sie werden durch Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit mit brauner Farbe gefällt. Schwefelammonium bringt denselben Niederschlag hervor, der im Uebermaafse des Fällungsmittels löslich ist; die kaustischen, kohlensauren und doppelt kohlensauren Alkalien bewirken in der nicht zu verdünnten Auflösung braune Niederschläge (vergleiche **Oxydhydrat**); Galläpfelinfusion bringt darin eine tief brandgelbe, ins Braune fallende Farbe hervor und einige Zeit nachher entsteht ein geringer Niederschlag. Blutlaugensalz fällt sie mit dunkelbrauner Farbe, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; Zink färbt dieselbe schwarz und fällt zinkhaltiges Molybdänoxydul. Unlösliche Molybdänoxydsalze verschwinden schnell in einer alkalischen Flüssigkeit, weil das Oxyd in Säure verwandelt und aufgelöst wird. *Lp.*

Molybdänoxydul: MoO (**Berzelius**), wird durch gelindes Erwärmen des Oxydulhydrats im luftleeren Raume erhalten; erhitzt man beinahe bis zum Glühen, so entsteht in der Masse ein lebhaftes Feuerphänomen, welches nur einen Uebergang in eine andere Modification anzudeuten scheint, denn das Oxydul verändert weder sein Ansehen, noch die Barometerprobe ihren Stand. Molybdänsäure in Schuppen, die aus einer Lösung in Salpetersäure gefällt und schwach geglüht ist, nimmt bei der Digestion mit Salzsäure und Zink eine dunkle Farbe mit Beibehaltung der Form an; beim schnellen Umrühren im Sonnenlichte schimmert es mit einer dunkeln Messingfarbe; auf dem Filter ist es schwarz, so wie aber die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt es durch die ganze Masse rasch eine Purpurfarbe in Folge von Sauerstoffabsorption an. — Auf einem Platinblech erhitzt, verglimmt das Oxydul zu Oxyd. In Säuren ist es unlöslich, nur das nach der letzten Methode dargestellte löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des **Molybdänoxydulhydrats** wird ein in wenig Wasser gelöstes molybdänsaures Salz mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit mit Zink digerirt, wodurch dieselbe erst blau, dann rothbraun und endlich schwarz wird. Man fällt darauf mit einer Menge Ammoniak, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, filtrirt, wäscht zuerst mit ammoniakhaltigem und zuletzt noch einige Male mit kaltem Wasser, presst aus und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Um das Molybdänoxydul sicher ganz zinkfrei zu erhalten, versetzt man ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure und schüttelt mit einem Kaliumamalgam, welches nur wenig Kalium enthält; die schwarze Lösung wird mit Ammoniak gefällt. — Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filter gekommen, schwarz, während des Auswaschens wird es in Folge von Oxydation heller und bräunlich. Unter Wasser in einem offenen Gefäfse aufbewahrt, ist die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun. In Säuren löst es sich zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, die rein zusammenziehend, nicht metallisch schmeckt. Es ist weder in kaustischen noch in kohlensauren fixen Alka-

lien löslich, dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn man zu seiner Auflösung in einer Säure dieses im Ueberschuss setzt; durch Kochen wird es wieder daraus gefällt. *Lp.*

Molybdänoxydulsalze. Sie sind schwarz oder purpurfarben und zeigen im Allgemeinen dieselben Farbennuancen wie die Manganoxydulsalze. Der Geschmack ist rein zusammenziehend ohne metallischen Nachgeschmack. Ihre Auflösungen oxydiren sich weniger leicht als die der Oxydsalze und können daher besser ohne Veränderung abgedunstet werden. In ihren Lösungen bringt Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag hervor, Schwefelammonium sogleich den nämlichen, der sich jedoch im Uebermaafs des Fällungsmittels löst.

Kali, Ammoniak, kohlensaures und doppelt kohlensaures Kali fällen Oxydulhydrat, das nur in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak wieder gelöst wird. Blutlaugensalz bringt einen rothbraunen, im Uebermaafs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. *Lp.*

Molybdänsäure: MoO_3. Das Molybdänmetall, seine niederen Oxydationsstufen, so wie das molybdänsaure Ammoniak, verwandeln sich, bei Luftzutritt erhitzt, in Molybdänsäure; durch Behandeln derselben mit Salpetersäure, Verdampfen des Ueberschusses der letztern und gelindes Glühen des Rückstandes, erhält man reine Molybdänsäure. — Schwefelmolybdän verwandelt sich beim Rösten unter Entwickelung von schwefliger Säure in Molybdänsäure. Wendet man hierzu natürlich vorkommendes (Molybdänglanz) an, so wird man in seltenen Fällen ein vollkommen reines Präparat bekommen, da demselben Thonerde, Kupferoxyd und, was noch schlimmer ist, Phosphorsäure anhängen. Svanberg und Struve wenden folgende Methode zur Erzielung einer ganz reinen Molybdänsäure an: 100 bis 150 Gramme fein zerstofsener Molybdänglanz werden auf einmal in einer flachen Schale aus Thon über Kohlenfeuer geröstet, wobei ununterbrochenes Umrühren erforderlich ist; nach etwa zwei Stunden ist die ganze Masse durch und durch gelb geworden. Man behandelt sie nach dem Erkalten in einer verschliefsbaren Flasche mit Ammoniak, dampft die filtrirte Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses von kohlensaurem Kali ab, wobei sich ein Theil der Thonerde abscheidet, welcher durch Filtration getrennt wird. Die klare Lösung wird zur Trockne verdampft und in einem Platintiegel stark geglüht. Wasser zieht daraus molybdänsaures, kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, während Kupferoxyd und Thonerde ungelöst bleiben. Die Lösung verdampft man abermals zur Trockne, mischt die Salzmasse mit Schwefel und glüht Alles, entweder in einem Porcellantiegel oder in einem Glaskolben, bis kein Schwefel mehr wegraucht. Nach erfolgter Abkühlung zieht man mit heifsem Wasser aus, filtrirt so heifs als möglich, jedoch mit der Vorsicht, nur das Gelöste aufs Filter zu bringen; auf das Ungelöste giefst man wiederum heifses Wasser. Sollte dasselbe nicht mehr roth gefärbt werden, so fügt man etwas kohlensaures Kali hinzu und setzt diese Behandlung so lange fort, bis Säuren aus dem Waschwasser keinen Schwefel mehr fällen oder Schwefelwasserstoff entwickeln. Durch die Behandlung mit heifsem Wasser und kohlensaurem Kali wird dem Schwefelmolybdän alle Phosphorsäure und aller überschüssige Schwefel entzogen und es

Molybdänoxydhydrat s. **Molybdänoxyd.**

Molybdänoxydsalze. Sie sind bei einem Gehalt an Krystallwasser roth, in wasserfreiem Zustande schwarz. Ihre Auflösungen haben einen zusammenziehenden, hintennach metallischen Geschmack. Sie werden durch Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit mit brauner Farbe gefällt. Schwefelammonium bringt denselben Niederschlag hervor, der im Uebermaafse des Fällungsmittels löslich ist; die kaustischen, kohlensauren und doppelt kohlensauren Alkalien bewirken in der nicht zu verdünnten Auflösung braune Niederschläge (vergleiche Oxydhydrat); Galläpfelinfusion bringt darin eine tief brandgelbe, ins Braune fallende Farbe hervor und einige Zeit nachher entsteht ein geringer Niederschlag. Blutlaugensalz fällt sie mit dunkelbrauner Farbe, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; Zink färbt dieselbe schwarz und fällt zinkhaltiges Molybdänoxydul. Unlösliche Molybdänoxydsalze verschwinden schnell in einer alkalischen Flüssigkeit, weil das Oxyd in Säure verwandelt und aufgelöst wird. *Lp.*

Molybdänoxydul: MoO (Berzelius), wird durch gelindes Erwärmen des Oxydulhydrats im luftleeren Raume erhalten; erhitzt man beinahe bis zum Glühen, so entsteht in der Masse ein lebhaftes Feuerphänomen, welches nur einen Uebergang in eine andere Modification anzudeuten scheint, denn das Oxydul verändert weder sein Ansehen, noch die Barometerprobe ihren Stand. Molybdänsäure in Schuppen, die aus einer Lösung in Salpetersäure gefällt und schwach geglüht ist, nimmt bei der Digestion mit Salzsäure und Zink eine dunkle Farbe mit Beibehaltung der Form an; beim schnellen Umrühren im Sonnenlichte schimmert es mit einer dunkeln Messingfarbe; auf dem Filter ist es schwarz, so wie aber die Flüssigkeit abgelaufen ist, nimmt es durch die ganze Masse rasch eine Purpurfarbe in Folge von Sauerstoffabsorption an. — Auf einem Platinblech erhitzt, verglimmt das Oxydul zu Oxyd. In Säuren ist es unlöslich, nur das nach der letzten Methode dargestellte löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Molybdänoxydulhydrats wird ein in wenig Wasser gelöstes molybdänsaures Salz mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit mit Zink digerirt, wodurch dieselbe erst blau, dann rothbraun und endlich schwarz wird. Man fällt darauf mit einer Menge Ammoniak, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, filtrirt, wäscht zuerst mit ammoniakhaltigem und zuletzt noch einige Male mit kaltem Wasser, presst aus und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Um das Molybdänoxydul sicher ganz zinkfrei zu erhalten, versetzt man ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure und schüttelt mit einem Kaliumamalgam, welches nur wenig Kalium enthält; die schwarze Lösung wird mit Ammoniak gefällt. — Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filter gekommen, schwarz, während des Auswaschens wird es in Folge von Oxydation heller und bräunlich. Unter Wasser in einem offenen Gefäfse aufbewahrt, ist die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun. In Säuren löst es sich zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, die rein zusammenziehend, nicht metallisch schmeckt. Es ist weder in kaustischen noch in kohlensauren fixen Alka-

lien löslich, dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn man zu seiner Auflösung in einer Säure dieses im Ueberschuss setzt; durch Kochen wird es wieder daraus gefällt. *Lp.*

Molybdänoxydulsalze. Sie sind schwarz oder purpurfarben und zeigen im Allgemeinen dieselben Farbennuancen wie die Manganoxydulsalze. Der Geschmack ist rein zusammenziehend ohne metallischen Nachgeschmack. Ihre Auflösungen oxydiren sich weniger leicht als die der Oxydsalze und können daher besser ohne Veränderung abgedunstet werden. In ihren Lösungen bringt Schwefelwasserstoff erst nach einiger Zeit einen braunschwarzen Niederschlag hervor, Schwefelammonium sogleich den nämlichen, der sich jedoch im Uebermaafs des Fällungsmittels löst.

Kali, Ammoniak, kohlensaures und doppelt kohlensaures Kali fällen Oxydulhydrat, das nur in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak wieder gelöst wird. Blutlaugensalz bringt einen rothbraunen, im Uebermaafs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. *Lp.*

Molybdänsäure: MoO_3. Das Molybdänmetall, seine niederen Oxydationsstufen, so wie das molybdänsaure Ammoniak, verwandeln sich, bei Luftzutritt erhitzt, in Molybdänsäure; durch Behandeln derselben mit Salpetersäure, Verdampfen des Ueberschusses der letztern und gelindes Glühen des Rückstandes, erhält man reine Molybdänsäure. — Schwefelmolybdän verwandelt sich beim Rösten unter Entwickelung von schwefliger Säure in Molybdänsäure. Wendet man hierzu natürlich vorkommendes (Molybdänglanz) an, so wird man in seltenen Fällen ein vollkommen reines Präparat bekommen, da demselben Thonerde, Kupferoxyd und, was noch schlimmer ist, Phosphorsäure anhängen. Svanberg und Struve wenden folgende Methode zur Erzielung einer ganz reinen Molybdänsäure an: 100 bis 150 Gramme fein zerstofsener Molybdänglanz werden auf einmal in einer flachen Schale aus Thon über Kohlenfeuer geröstet, wobei ununterbrochenes Umrühren erforderlich ist; nach etwa zwei Stunden ist die ganze Masse durch und durch gelb geworden. Man behandelt sie nach dem Erkalten in einer verschliefsbaren Flasche mit Ammoniak, dampft die filtrirte Lösung unter Zusatz eines Ueberschusses von kohlensaurem Kali ab, wobei sich ein Theil der Thonerde abscheidet, welcher durch Filtration getrennt wird. Die klare Lösung wird zur Trockne verdampft und in einem Platintiegel stark geglüht. Wasser zieht daraus molybdänsaures, kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, während Kupferoxyd und Thonerde ungelöst bleiben. Die Lösung verdampft man abermals zur Trockne, mischt die Salzmasse mit Schwefel und glüht Alles, entweder in einem Porcellantiegel oder in einem Glaskolben, bis kein Schwefel mehr wegraucht. Nach erfolgter Abkühlung zieht man mit heifsem Wasser aus, filtrirt so heifs als möglich, jedoch mit der Vorsicht, nur das Gelöste aufs Filter zu bringen; auf das Ungelöste giefst man wiederum heifses Wasser. Sollte dasselbe nicht mehr roth gefärbt werden, so fügt man etwas kohlensaures Kali hinzu und setzt diese Behandlung so lange fort, bis Säuren aus dem Waschwasser keinen Schwefel mehr fällen oder Schwefelwasserstoff entwickeln. Durch die Behandlung mit heifsem Wasser und kohlensaurem Kali wird dem Schwefelmolybdän alle Phosphorsäure und aller überschüssige Schwefel entzogen und es

nimmt nach und nach eine rein schwarze Farbe an. Zuletzt wäscht man es noch mit heifsem salzsäurehaltigem Wasser auf dem Filter aus. Durch Rösten oder Behandeln mit Salpetersäure kann man aus diesem Schwefelmolybdän vollkommen reine Molybdänsäure darstellen. — Durch theilweise Fällung einer Lösung von roher Molybdänsäure in Ammoniak, Trocknen und Glühen des Niederschlags an der Luft, erhält man leicht eine fast vollkommen reine Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt, ist eine weifse, leichte, poröse Masse, welche im Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Schuppen zertheilt. Beim Rothglühen schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten strohgelb und krystallinisch ist und sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen zertheilt. In bedeckten Gefäfsen verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen, in offenen dagegen verflüchtigt sie sich schon bei der Temperatur, wo sie schmilzt, und sublimirt in farblosen Blättern. — Ihr specif. Gew. ist 3,49. — Wasser nimmt $1/_{570}$ seines Gewichts an Molybdänsäure auf, schmeckt dann schwach metallisch und röthet Lackmus. Sie ist sehr wenig hygroskopisch, bildet auch kein Hydrat. Vor dem Glühen ist sie in Säuren löslich, mit welchen sie Verbindungen eingeht, in denen sie die Rolle einer Basis spielt. Nach dem Glühen oder Schmelzen ist sie in Säuren unlöslich, wird aber von zweifach weinsaurem Kali beim Kochen mit Wasser aufgelöst. Erhitzt man Molybdänsäure in einem Wasserstoffstrome nur mit einer einfachen Weingeistlampe, so verliert sie ein Atom Sauerstoff und geht in Molybdänoxyd über; setzt man das Erhitzen mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge fort, so entweicht noch mehr Sauerstoff in Form von Wasser, und zwar so viel, als einem Verluste von 3 Aequiv. Sauerstoff auf 2 Aequiv. Molybdänsäure entspricht; der Rückstand ist grau und metallisch glänzend geworden (vergl. molybdänsaures Molybdänoxydul). — Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoff oberflächlich eine schwarze Farbe an, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Wasser, doch muss man stark und lange erhitzen, bis alle Wasserbildung aufhört; der Rückstand ist Molybdänsulphuret. Mit Phosphorsalz schmilzt die Molybdänsäure im Oxydationsfeuer zu einer gelbgrünen Perle, die durch die Reductionsflamme oder die reducirende Wirkung der Kohle oder von Zinn dunkler grün wird, nach dem Erkalten der durch Chromoxyd gefärbten Perle ähnlich. —

Svanberg und Struve machen auf das merkwürdige Verhalten der Molybdänsäure zur Phosphorsäure aufmerksam; jene scheint durch diese in eine andere Modification übergeführt zu werden, welche sie b-Molybdänsäure nennen. Reine Molybdänsäure bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in überschüssiger Phosphorsäure unverändert; beim Erhitzen bekommt man eine farblose Lösung, die beim schnellen Eindampfen eine farblose, glasartige, nicht krystallinische Masse bildet; durch Wasser wird sie blau, welche Farbe jedoch beim Verdampfen wieder verschwindet. Nimmt man zu diesem Versuch Molybdänsäure im Ueberschuss und setzt nach und nach einige Tropfen Phosphorsäure und Salpetersäure (um jede Reduction unmöglich zu machen) hinzu, so wird in der Wärme die Molybdänsäure citronengelb; die Lösung nimmt nach und nach eine gelbe Farbe an, während ein Theil Molybdänsäure unverändert bleibt, ein anderer in ein gelbes Pulver verwandelt

wird. Nach dem Filtriren und Verdampfen der Lösung zur Trockne bleibt eine gelblich weifse, unkrystallinische Masse zurück, die sowohl in Wasser, als auch in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist; nach längerem Erwärmen der trockenen Masse wird diese dunkler gelb, behält aber die Löslichkeit in Wasser bei. Bei stärkerem Erhitzen im Platintiegel geht die Farbe zuerst in grün über, dann schmilzt die Molybdänsäure, fliefst ruhig und erstarrt beim Abkühlen zu einer glasartigen, dunkelgrünen oder dunkelblauen Masse. In noch stärkerer Hitze verflüchtigt sich etwas Molybdänsäure. In kaltem Wasser ist diese geschmolzene Molybdänsäure schwer löslich, mit kochendem bildet sie eine gefärbte Lösung, die beim Abdampfen an der Luft erst farblos, dann gelb, durch einige Tropfen Salpetersäure aber augenblicklich gelb wird.

Andere Körper verhalten sich gegen Molybdänsäure nicht auf gleiche Weise; die Neigung der Phosphorsäure dagegen, gelbe Niederschläge mit ihr zu geben, ist so grofs, dass die beiden Körper für einander ein äufserst empfindliches Reagenz sind. Mit den Basen bildet die b-Molybdänsäure andere Salze, als die gewöhnliche. *Lp.*

Molybdänsaure Salze. Mit den Basen, vorzüglich Alkalien und alkalischen Erden, bildet die Molybdänsäure eine Menge Salze, in welchen das Verhältniss der Säure zur Base sehr variirt. Nur einige Salze mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser und schmecken dann schwach metallisch. Die Farbe der meisten ist weifs oder gelblich. Sie sind feuerbeständig, wenn die Base es ist. Durch andere starke Säuren werden sie auf die Weise zersetzt, dass entweder ein schwerer lösliches saures Salz, oder reine Molybdänsäure abgeschieden wird. Mit Schwefelsäure geben sie beim Erhitzen sogleich oder nach dem Erkalten eine blaue Masse. Die in Wasser gelösten molybdänsauren Alkalien geben mit Zinnchlorür einen blauen oder schmutziggrünen Niederschlag, je nachdem man wenig oder mehr Zinnchlorür hinzusetzt; von Schwefelwasserstoff werden sie gelb gefärbt und geben dann mit Säuren einen braunen Niederschlag von Molybdänsulfid; Galläpfeltinctur bringt einen rothgelben Niederschlag hervor. Mengt man ein molybdänsaures Alkali mit Salmiak und glüht, so bildet sich ein in Wasser lösliches Chloralkali und Molybdänoxyd (mit Stickstoffmolybdän?).

Die Salze der b-Molybdänsäure sind farblos oder gelb; alle werden gelb, wenn man etwas Salpetersäure zusetzt.

Molybdänsaures Ammoniumoxyd. Neutrales: $NH_4O . MoO_3$. Molybdänsäure wird in Ammoniak gelöst und zu der kochend gesättigten Lösung noch mehr Ammoniak gesetzt. Beim Erkalten schiefst es in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, die einen stechenden Salz-, hintennach Metallgeschmack haben. Man kann auch Molybdänsäure in überschüssigem, concentrirtem Ammoniak lösen und dann in einem zu verschliefsenden Glase mit Weingeist von 45 Proc. fällen. Der Niederschlag wird rasch auf einem Filter gesammelt und über Aetzkalk getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheint er in kleinen, vierseitigen Prismen mit zwei Abstumpfungsflächen. Mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, beobachtet man, wie es sich sehr rasch in ein saures Salz verändert.

Zweifach saures: $NH_4O . 2 MoO_3$. Es scheidet sich als weifses, krystallinisches Pulver aus, wenn man eine Lösung von Molybdän-

säure in Ammoniak eindampft, wobei dieselbe immer nach Ammoniak riechen muss.

Zweifach saures mit dreifach saurem: $NH_4O.2MoO_3 + NH_4O.3MoO_3 + 3HO$. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak schiefst es in grofsen, sechsseitigen Säulen mit 2 Abstumpfungsflächen an. Sie sind wasserhell und verändern sich nicht an der Luft.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak, kann man noch verschiedene andere Salze darstellen, die aber noch nicht näher untersucht sind. So findet sich hier, wie beim Kali, ein Doppelsalz, das sich beim Behandeln mit Wasser in ein unlösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes und in ein leicht lösliches Salz zersetzt.

b-Molybdänsaures Ammoniumoxyd. Die gelbe Verbindung von Molybdänsäure mit Phosphorsäure ist in Ammoniak leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich. Durch Zusatz einer Säure entsteht ein gelber Niederschlag, so wie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Während sich bei der gewöhnlichen Molybdänsäure auf diesem Wege saure Salze, theils krystallinische, theils unkrystallinische, von weifser Farbe ausscheiden, erhält man hier unter allen Bedingungen immer denselben gelben Niederschlag. In einem Ueberschuss von Salzsäure sind jene leicht löslich, dieses nicht. Sammelt man ihn auf einem Filter, so geht eine gelbe Mutterlauge durch, die beim Abdampfen noch mehr von dem gelben Salze giebt und farblos wird. Beim Auswaschen mit reinem Wasser geht der Niederschlag leicht durchs Filter, was durch einen Zusatz von etwas Salpetersäure verhindert wird. Die farblose, einen grofsen Ueberschuss an Salpetersäure haltende Mutterlauge giebt beim Abdampfen eine farblose, glasartige Masse, aus der man mit Ammoniak oder Salpetersäure nichts mehr von dem gelben Salze fällen kann; beim Erhitzen verhält sie sich wie die gelbe Verbindung der Molybdänsäure mit Phosphorsäure (s. d.). Die Quantität des Nichtgefällten ist im Verhältniss zu dem Gefällten sehr unbedeutend. — Am leichtesten erhält man das b-molybdänsaure Ammoniumoxyd, wenn Molybdänsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, etwas phosphorsaures Natron zugefügt, erwärmt und endlich ein Ueberschuss von Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure zugesetzt wird; es schlägt sich augenblicklich nieder. Bei der Analyse dieser, so wie aller b-molybdänsauren Salze, fanden Svanberg und Struve stets Phosphorsäure, jedoch so wenig, dass man sie als eine Verunreinigung ansehen muss. Berücksichtigt man dieselbe nicht, so stimmt die gefundene Zusammensetzung mit der Formel: $NH_4O.5MoO_3 + HO$. — In Wasser und Säuren ist dieses Salz unlöslich, leicht in Ammoniak; unter dem Mikroskope erscheint es unkrystallinisch, aus lauter kleinen Kugeln bestehend. Erhitzt man es längere Zeit in einem verschlossenen Platintiegel, so bleibt, nachdem alles Wasser entwichen ist, eine ungeschmolzene Masse von theils brauner, theils grauer Farbe zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur übt Salpetersäure auf diesen Rückstand eine unbedeutende Einwirkung aus, beim Erwärmen findet eine augenblickliche Entwickelung von salpetriger Säure statt, die bald wieder aufhört. Die Flüssigkeit besitzt dann eine schöne, gelbe Farbe, während auf dem Boden ein graublaues Pulver liegt, das von Salpetersäure nicht weiter angegriffen wird. Ist die Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte die gelbe Farbe,

beim Erwärmen kommt sie wieder zum Vorschein. Nach der Concentration dieser Lösung, die einen grofsen Ueberschuss von Salpetersäure enthält, bekommt man beim Abkühlen Krystalle, die unter dem Mikroskope als lauter kleine Rhomboeder erscheinen. Sie haben wenig Bestand, denn so wie die Masse Wasser anzieht, lösen sich alle Krystalle auf und nun krystallisirt eine andere Verbindung in regelmäfsigen Octaedern heraus. Dampft man die gelbe Lösung noch weiter ein, so geht das krystallinische Salz nach und nach in die unkrystallinische, gelbe Verbindung der Molybdänsäure mit Phosphorsäure über.

Molybdänsaures Antimonoxyd. Gelber Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

Molybdänsaures Bleioxyd: $PbO.MoO_3$, kommt in der Natur vor (vergl. Gelbbleierz). Nur in diesem einen Verhältniss scheint sich Molybdänsäure mit Bleioxyd verbinden zu können. Es entsteht, wenn eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt wird. Augenblicklich zeigt sich ein weifser, flockiger Niederschlag, der schwer löslich in Wasser ist; nach dem Auswaschen und Trocknen bildet er ein weifses Pulver, das erst in hoher Temperatur schmilzt. Durch Schwefelsäure lässt sich das Bleioxyd nicht vollständig von der Molybdänsäure trennen.

Molybdänsaures Ceroxydul. Weifs, in Wasser unlöslich, in Säuren löslich.

Molybdänsaures Chromoxyd. Grüner Niederschlag, löslich in molybdänsaurem Ammoniak.

Molybdänsaures Eisenoxyd. Ein brauner Niederschlag, der durch kaustisches Kali zersetzt wird.

Molybdänsaures Eisenoxydul. In Wasser unauflöslich und von brauner Farbe.

Molybdänsaurer Baryt. Baryt bildet mit Molybdänsäure eine grofse Reihe von Verbindungen, die theils krystallisirt, theils unkrystallisirt, theils löslich und theils unlöslich in Wasser sind. Man erhält sie in der Regel leicht durch Fällen der entsprechenden Kali- oder Ammoniumoxydsalze mit Chlorbarium, doch tritt hiebei der Uebelstand ein, dass das niederfallende Barytsalz immer kleine Quantitäten des angewandten Alkalisalzes mit niederreifst, welche Beimengung selbst mit kochendem Wasser nicht weggewaschen werden kann. Eine andere grofse Reihe von sauren Barytsalzen, die alle krystallinisch sind, kann man auf die Weise erhalten, dass man ein durch doppelte Zersetzung dargestelltes mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt. Um diese Salze zu analysiren, muss man einen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure darüber abdampfen, so dass zuletzt die concentrirte Säure auf das Salz einwirkt. Nach zwei- bis dreitägiger Digestion verdünnt man, filtrirt, giefst auf den Rückstand mehrere Mal heifses Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure und bringt endlich diesen auch auf das Filter. — Neutraler: $BaO.MoO_3$. Setzt man zu einer Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak eine Lösung von Chlorbarium, so scheidet sich augenblicklich dieses Salz aus. Es ist ein fein krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und nicht schmelzbar. — Dreifach saurer: $BaO.3MoO_3 + 3HO$. Entsteht in Form eines weifsen, flockigen Niederschlags, wenn dreifach molybdänsaures Kali mit Chlorbarium versetzt wird. Derselbe ist in reinem Wasser etwas löslich, giebt nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelblich weifse,

hornartige Masse, die sehr fest am Filter sitzt und spröde ist. Beim Glühen verliert er Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Zweifach saurer mit dreifach saurem: $BaO . 2MoO_3 + BaO . 3MoO_3 + 6HO$. Wird durch Zersetzen des entsprechenden Ammoniumoxydsalzes mittelst Chlorbarium erhalten. Flockiger, weifser Niederschlag, in Wasser ziemlich leicht löslich, beim Glühen schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Versucht man das entsprechende Kalidoppelsalz durch Chlorbarium zu zerlegen und zwar so, dass man in eine verdünnte Chlorbariumlösung das Doppelsalz unter beständigem Umrühren einträgt, so entsteht schnell ein voluminöser Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Blättchen bestehend erscheint; er hat aber wenig Bestand, verliert bald seine voluminöse Beschaffenheit, sinkt zusammen und bildet ein Gemenge von zwei Salzen, wovon das eine amorph, das andere in sechsseitigen Prismen krystallisirt ist. — Neunfach saurer: $BaO . 9MoO_3 + 4HO$. Bei Behandeln des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure krystallisirt dieses in kleinen, sechsseitigen Prismen, die an beiden Enden mit geraden Endflächen versehen sind. Es ist in kaltem, warmem und selbst salpetersäurehaltigem Wasser unlöslich. Bei 100° verliert es kein Wasser; beim Glühen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von Schwefelsäure und einem Gemenge von Schwefelsäure mit Salpetersäure wird es unvollkommen zersetzt und muss deshalb durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali aufgeschlossen werden.

b-Molybdänsaurer Baryt: $BaO . bMoO_3$. Wird b-molybdänsaures Ammoniumoxyd in Ammoniak aufgelöst und Chlorbarium hinzugesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag, den man auf einem Filter auswaschen kann. Er besitzt dieselben Eigenschaften wie der gewöhnliche molybdänsaure Baryt, nur mit dem Unterschiede, dass dieses weifse Pulver auf Zusatz einer Säure augenblicklich eine gelbe Farbe annimmt.

Molybdänsaures Kali. Neutrales: $2(KO . MoO_3) + HO$. Irgend ein molybdänsaures Ammoniumoxydsalz wird mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali versetzt und die Lösung zur Syrupsconsistenz abgedampft, worauf es in der Kälte sich nach und nach ausscheidet. Dasselbe enthält aber dann noch immer kohlensaures Kali. Oder man löst Aetzkali in Alkohol von 95 Proc., setzt hierzu in kleinen Portionen feuchtes dreifach-molybdänsaures Kali und schüttelt das Ganze in einer gut zu verschliefsenden Flasche um. Das neutrale Salz scheidet sich als ölige Masse am Boden der Flasche aus. Mit einer Pipette hebt man den überstehenden, kalihaltigen Alkohol ab und wäscht das Oel mit Alkohol aus, giefst es in eine Schale und lässt es von selbst über Aetzkalk und Schwefelsäure krystallisiren. Es schiefst in vierseitigen Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen an, die auf den schmäleren Seitenflächen aufgesetzt sind. In Wasser ist es, selbst nach dem Glühen, leicht löslich, zerfliefst an der Luft, absorbirt daraus begierig Kohlensäure und geht nach und nach in andere Salze über. Obgleich dasselbe in Alkohol unlöslich ist, wird es durch denselben aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung nur als ein Oel abgeschieden. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und zerfällt in ein weifses Pulver. Es schmilzt erst in der höchsten Temperatur, die man mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann, fliefst dabei ganz ruhig und erstarrt augenblicklich krystallinisch, so wie man die Hitze ein wenig vermindert.

Nach dem Abkühlen zerfällt es durch und durch in ein weifses Pulver. — Leitet man über das trockene Salz Schwefelwasserstoffgas, so wird es anfangs unter bedeutender Wärmeentwickelung und Wasserbildung absorbirt. Dieses hört aber bald auf und man muss, um den Process wieder in Gang zu bringen, von aufsen erwärmen, zuletzt bis zum starken Glühen. Lässt man im Gasstrome erkalten, so tritt ein Moment der Abkühlung ein, in welcher das Gas aufs Neue absorbirt wird und nur durch einen Strom trockener Luft wieder ausgetrieben werden kann. Es bleibt eine geschmolzene, theils rothbraune, theils bleiglänzende Masse zurück, die bei der Behandlung mit Wasser Molybdänsulphuret ungelöst lässt. Nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung krystallisirt zuerst Kaliumsulphomolybdat, dann ein anderes weifses Salz, das unter dem Mikroskop kleine Rhomboeder erkennen lässt.

Zweifach saures. Beim Zusammenschmelzen von dreifach-molybdänsaurem Kali mit der Quantität von kohlensaurem Kali, die zur Bildung des zweifach-sauren Salzes erforderlich ist, erhielten Svanberg und Struve eine weifse, nach erfolgter Abkühlung krystallinisch erstarrte Masse. Auf Zusatz von Wasser löste sich anfangs eine kleine Quantität auf, bald aber fing die Flüssigkeit an, sich zu trüben und alles Salz zersetzte sich in dreifach- und einfach-molybdänsaures Kali. Sie vermuthen, dass bei einer bestimmten Concentration der Flüssigkeiten dieses Salz Bestand haben kann, vorzüglich da dies bei der entsprechenden Natronverbindung der Fall ist. — Zweifach saures mit dreifach saurem: $3(KO \cdot 2MoO_3) + (KO \cdot 3MoO_3) + 6$ $\text{H}O$ (empirische Formel: $4KO \cdot 9MoO_3 + 6\text{H}O$). Setzt man unter beständigem Umrühren concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali, so entsteht durch jeden hineinfallenden Tropfen von Säure eine Fällung, die sich aber bald wieder auflöst. Fährt man mit dem Zusetzen der Säure so lange fort, bis das Gefällte sich nicht mehr klar auflöst, die Flüssigkeit eine leichte Opalisirung annimmt, und überlässt dann das Ganze der Ruhe, so krystallisirt nach und nach dieses Salz heraus. War aber die Lösung sehr concentrirt, so fällt es schon nach einigen Augenblicken nieder, wenngleich die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirt. Es wird auf einem Filter gesammelt, darf aber nicht ausgewaschen werden, sondern muss, so wie die Mutterlauge abgeflossen ist, augenblicklich zwischen Fliefspapier so schnell als möglich getrocknet werden. Bei langsamer Krystallisation scheidet es sich in sechsseitigen Prismen aus, an welchen besonders vier Flächen vorherrschend sind; die Abstumpfungsflächen sitzen auf den beiden schmäleren Flächen auf. Erfolgt die Abscheidung des Salzes rasch, so erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop als Rhomboeder, die sich in der Mitte gegenseitig durchkreuzen und so lauter kleine Sterne bilden. Beim Glühen schmilzt das Salz, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist dann schwer löslich in Wasser. Es hat nur Bestand im trockenen Zustande und in der Flüssigkeit, aus welcher es sich abgesetzt hat. Will man es in Wasser auflösen, so zersetzt es sich in dreifach- und neutrales molybdänsaures Kali. — Dreifach saures: $KO \cdot 3MoO_3 + 3\text{H}O$. Es ist die Verbindung der Molybdänsäure mit Kali, welche sich am leichtesten bildet. Uebergiefst man das vorher beschriebene Salz mit Wasser und rührt häufig um, so scheidet sich dieses als sehr schwer löslich ab. In der Kälte erfordert die Zersetzung einige Tage Zeit, in der Wärme geht

sie rascher von statten. Man wäscht es auf einem Filter aus, trocknet erst an der Luft und dann in gelinder Wärme, wobei es bedeutend an Volumen abnimmt. Dieses Salz erhält man immer, wenn zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali ein Ueberschuss von Salpetersäure gesetzt und längere Zeit stehen gelassen wird. Die anderen Salze, welche sich gleichzeitig bilden, werden durch Wasser entweder zersetzt — wobei noch mehr von dem dreifach sauren Salze entsteht — oder lösen sich. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, woraus das Salz nach und nach anschiefst. Bei rascher Abscheidung ist es ein voluminöser, unter dem Mikroskop aus lauter feinen Nadeln bestehender Niederschlag; bei langsamer Krystallisation erscheint es nadelförmig mit schönem Seidenglanze, der besonders beim Umrühren zum Vorschein kommt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht in kochendem, es dauert aber mehrere Wochen, ehe es sich wieder vollkommen abgeschieden hat. In Flüssigkeiten, die andere Salze enthalten, ist es selbst in Siedhitze fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist darauf sogar in kochendem Wasser schwer löslich. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, tritt, wenn das Salz geschmolzen ist, eine Reduction ein, wobei die Masse eine glänzend braune Farbe annimmt. Wasser zieht daraus neutrales molybdänsaures Kali aus und lässt ein Oxyd zurück von der Zusammensetzung MoO_2, welches wohl $MoO . MoO_3$ ist, denn Kalilauge und Salzsäure lösen daraus Molybdänsäure auf. Schwefelwasserstoff wirkt in der Kälte nicht auf das dreifach molybdänsaure Kali ein, beim Erwärmen entwickeln sich augenblicklich Wasser und Schwefel, das Salz schmilzt zum Theil und lässt beim Behandeln mit Wasser Molybdänsulphuret ungelöst. — Vierfach saures: $KO . 4MoO_3$. Zu einer Lösung von Molybdänsäure in Kali setzt man einen grofsen Ueberschuss von Salpetersäure; es entsteht ein reichlicher, voluminöser Niederschlag, in welchem man verschiedene krystallinische und unkrystallinische Substanzen unterscheiden kann. Heifses Wasser löst alles Krystallinische und lässt ein weifses Pulver zurück, das auf einem Filter gesammelt und getrocknet wird. Es ist wasserfrei und unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Fünffach saures: $KaO . 5MoO_3$, wird wie das vierfach saure Salz dargestellt. Es scheint von der Menge der Salpetersäure abzuhängen, welches von den beiden Salzen gefällt wird. Es ist ein feines, weifses Pulver, lässt sich bald leicht auswaschen, bald geht es durch das Filter; es ist wasserfrei, schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. —

Svanberg und Struve haben noch folgende Kalisalze beobachtet, aber nicht untersucht: Ein in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches, das beim Aufrühren darin starken Seidenglanz zeigt. — Ein in schönen, diamantglänzenden, spitzen Rhomboedern krystallisirendes, das schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser ist. Beim Abdampfen der Lösung verwandelt es sich gröfstentheils in das dreifach saure. Beim Glühen schmilzt es und erstarrt wieder mit stahlgrüner Farbe und starkem Glanze. — Ein drittes Salz scheidet sich in glänzenden vierseitigen Säulen aus, wenn man die nach dem Ausfällen mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge etwas erwärmt.

b-Molybdänsaures Kali: $KO . 5bMoO_3 + 2HO$. Das b-molybdänsaure Ammoniumoxyd wird so lange mit überschüssigem Kali erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist.

Setzt man zur farblosen Lösung Salpetersäure, so entsteht, wenn die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, ein gelber krystallinischer Niederschlag von der angeführten Zusammensetzung. In einem Ueberschuss der Säure ist er unlöslich, ebenso in Wasser. Die Krystalle sind vierseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Beim Glühen schmilzt die Verbindung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch und mit gelber Farbe.

Molybdänsaures Kali mit Fluormolybdänkalium: $KO.MoO_3 + KFl.MoFl_3 + 2HO$. Fluorwasserstoffsäure wird mit einer warmen Auflösung von molybdänsaurem Kali gemischt, oder Kali zu einer Auflösung der Molybdänsäure in Fluorwasserstoffsäure gesetzt, bis sich in beiden Fällen ein Niederschlag zu zeigen anfängt, welcher farblose, glänzende, der Borsäure ähnliche Schuppen bildet. In kochendem Wasser sind sie löslich, und setzen sich beim Erkalten wieder daraus ab. Das Krystallwasser entweicht zwischen 50° und 60°; die Farbe wird dabei graugelb. Bei höherer Temperatur schmilzt es ohne Zersetzung, unter gelbbrauner Färbung.

Molybdänsaures Kadmiumoxyd. Molybdänsaures Ammoniak bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd einen graulich weifsen Niederschlag hervor, der etwas in Wasser löslich ist und beim Glühen eine bräunliche Farbe annimmt.

Molybdänsaurer Kalk. Weifses, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch molybdänsaures Kali aus Chlorkalium gefällt wird.

Molybdänsaures Kobaltoxyd. Schmutzig gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen roth und von Alkalien und Säuren zersetzt wird.

Molybdänsaures Kupferoxyd. Ein gelbgrünes, schwer auflösliches Pulver, welches sowohl von Säuren als Alkalien leicht zersetzt wird.

Molybdänsaure Magnesia: $MgO.MoO_3 + 4HO$. Bittererde und Molybdänsäure werden mit Wasser gekocht. Beim freiwilligen Verdunsten bilden sich aus kleinen vierseitigen Prismen bestehende Salzrinden. Es ist weifs, in 12 bis 15 Theilen kaltem Wasser löslich, schmeckt bitterlich, hintennach metallisch und wird beim Glühen gelb.

Molybdänsaures Manganoxydul. Molybdänsaures Kali bringt in Manganchlorür einen weifsen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas löslich ist.

Molybdänsaures Molybdänoxyd. In zwei Verhältnissen verbinden sich diese beiden Oxydationsstufen des Molybdäns mit einander. Bucholz, der sie zuerst beobachtete, hielt sie für eigenthümliche Oxydationsstufen; Berzelius erkannte dann ihre wahre Natur.

Zweifach saures: $MoO_2.4MoO_3$. Eine Lösung von zweifach molybdänsaurem Ammoniak wird mit Molybdänchlorid vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelblau und es entsteht ein blauer Niederschlag, der auf dem Filter mit Salmiakwasser und darauf mit etwas kaltem Wasser abgewaschen wird. Durch Zusammenreiben von Molybdänsäure mit metallischem Molybdän oder Molybdänoxyd und Auskochen der Mischung mit Wasser erhält man eine blaue Flüssigkeit, die beim Abdampfen bei abgehaltenem Luftzutritt oder mit etwas Molybdänmetall dieselbe Verbindung hinterlässt. — Sie gleicht dem Indigo, löst sich in Salmiak haltendem Wasser unbedeutend, mehr in reinem Wasser, auch etwas in Weingeist; die Lösung ist dunkelblau, hält sich bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate unverändert, beim Ab-

dampfen bleicht sie mehr und mehr durch Aufnahme von Sauerstoff. Sie behält beim Trocknen in gelinder Wärme ihre Löslichkeit, enthält dann aber noch chemisch gebundenes Wasser, welches beim Erhitzen im luftleeren Raume fortgeht, wobei sie in ein fast schwarzes Pulver verwandelt wird; dieses ist in Wasser fast unlöslich und Säuren ziehen daraus Molybdänsäure. Eine concentrirte Lösung wird von Alkalien sogleich, eine verdünnte erst beim Erwärmen in Molybdänoxydhydrat und Molybdänsäure zerlegt. — Neutrales: $MoO_2 . 2MoO_3$. (Diese Zusammensetzung ist von Berzelius nur vermuthet, nicht nachgewiesen.) Es entsteht durch Fällen einer Mischung der vorhergehenden Verbindung und Molybdänchlorid mit Ammoniak; auch durch Digestion des blauen Oxyds mit Molybdänpulver; endlich wenn 2 Theile Molybdänpulver und 1 Theil Molybdänsäure mit vielem Wasser in einem verschlossenen Gefäfse digerirt werden, wobei die Farbe der Flüssigkeit von blau in grün übergeht und sich dann nicht mehr verändert. Aus diesen Lösungen fällt Salmiakpulver die Verbindung olivengrün, welche sich beim Waschen im Wasser wieder löst. Aus dem nach der ersten Methode Dargestellten löst Wasser erst das saure molybdänsaure Oxyd und dann Oxydhydrat. Die Neigung der Molybdänoxydsalze, durch Oxydation blau oder grün zu werden, so wie die der Salze, in welchen Molybdänsäure die Basis ist, durch Reduction dieselben Farbennüancen zu zeigen, beweist, dass sie gern Doppelsalze bilden, in welchen Molybdänsäure und Molybdänoxyd die beiden Basen sind; die blauen werden vorzugsweise gebildet. Sie sind, aufser in der Farbe, auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser, ihrem Vermögen zu krystallisiren etc., ganz verschieden von den beiden Salzen, aus welchen sie bestehen.

Molybdänsaures Molybdänoxydul. Svanberg und Struve nehmen an, dass den beiden Oxydationsstufen des Molybdäns, deren empirische Formeln MoO_2 und Mo_2O_3 sind, — und von denen erstere beim Glühen des dreifach molybdänsauren Kalis oder Natrons (s. d.) in Wasserstoffgas und gelindem Erhitzen der Molybdänsäure in demselben Gase, letztere beim starken Glühen der Molybdänsäure im Wasserstoffgase entsteht, — die rationellen Formeln $MoO . MoO_3$ und $3 (MoO) . MoO_3$ zukommen, dass also jene neutrales, diese drittel-molybdänsaures Molybdänoxydul ist.

Molybdänsaures Natron. Neutrales: $NaO . MoO_3 + 2HO$. Gleiche Atomgewichte kohlensaures Natron und Molybdänsäure werden zusammengeschmolzen und die weifse, nach dem Erkalten krystallinische Masse mit Wasser behandelt, worin sie sich leicht und vollständig löst; die Flüssigkeit, nachdem sie ziemlich weit abgedampft ist, erstarrt krystallinisch. Die mit wenig Wasser gewaschenen Krystalle werden rasch zwischen Fliefspapier und dann über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet. Sie sind kleine Rhomboëder mit sehr spitzen Winkeln. — Zweifach saures: $NaO . 2MoO_3 + HO$. Ein Gemisch von 1 Atomgewicht kohlensaurem Natron mit 2 At. Molybdänsäure wird zusammengeschmolzen und die nach dem Erkalten weifse, krystallinische Masse unter Wasser zerrührt und zerdrückt, wobei sie in lauter nadelförmige Krystalle zerfällt. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heifsem; aus der Lösung scheidet sich aber das Salz erst dann wieder ab, wenn sie bis zur Syrupsconsistenz verdunstet ist, und zwar in Form mikroskopischer vierseitiger Säulen. Das wasserhaltige Salz ist leicht löslich. —

Dreifach saures: $NaO.3MoO_3 + 7HO$. Aus einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron scheidet sich nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag aus, wenn man so viel Salpetersäure zusetzt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Dieses Salz krystallisirt nadelförmig, ist im Wasser leichter löslich, als das entsprechende Kalisalz, schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, tritt eine Reduction ein, wobei das Salz in neutrales molybdänsaures Natron und neutrales molybdänsaures Molybdänoxydul zerlegt wird.

Setzt man in der Kälte zu einer Lösung von molybdänsaurem Natron Salpetersäure im Ueberschuss, so tritt selbst nach mehreren Tagen keine Fällung ein; beim Erwärmen entsteht sogleich ein gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag, der aber nicht den auf gleiche Weise entstehenden Kalisalzen entspricht, nämlich nicht aus sehr sauren Natronsalzen besteht, sondern fast reine Molybdänsäure ist; denn nach dem Auswaschen verflüchtigt er sich beinahe vollkommen, wenn er in einem Platintiegel stark geglüht wird.

Molybdänsaures Nickeloxydul. Ein in kochendem Wasser lösliches, hellgrünes Pulver.

Molybdänsaures Quecksilberoxydul. Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in einer neutralen Lösung der Molybdänsäure in einem Alkali einen voluminösen, gelben Niederschlag hervor, der nach einigen Stunden sehr zusammensinkt. In Wasser ist er etwas löslich, nicht in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Molybdänsaures Silberoxyd. Neutrales: $AgO.MoO_3$. Eine Lösung von neutralem molybdänsauren Kali wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Gelblicher, flockiger Niederschlag, der durch Einwirkung des Lichts nach und nach dunkler wird, in Wasser wenig, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist. — Saures: $AgO.3MoO_3 + AgO.2MoO_3$ (?). Eine Lösung des dreifach molybdänsauren Kalis, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen gelblich weifsen, flockigen Niederschlag, der sich etwas in Wasser löst und dessen Zusammensetzung am besten mit der obigen Formel stimmt.

Molybdänsaurer Strontian. In Wasser unlöslich.

Molybdänsaure Thonerde, Thorerde und Yttererde. Weifse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Molybdänsaures Uranoxydul. Wird durch doppelte Zersetzung mit grünschwarzer Farbe gefällt, während die darüber stehende Flüssigkeit blau ist. Beim Auswaschen löst Wasser lange Zeit molybdänsaures Molybdänoxyd auf.

Molybdänsaures Uranoxyd. Schwefelgelber Niederschlag, der in Wasser, Säuren und kohlensaurem Ammoniak etwas löslich ist.

Molybdänsaures Vanadinoxyd. Beim Vermischen von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine purpurfarbene Lösung, die an der Luft erst blau, dann gelb wird, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Molybdänsaures Wismuthoxyd. Hellgelbes, in stärkeren Säuren auflösliches Pulver.

Molybdänsaures Zinkoxyd. Gelblich weifser Niederschlag, der in Wasser etwas, mehr in starken Säuren löslich ist.

Molybdänsaures Zinnoxyd. Ein graues, in Wasser unlösliches Pulver. Es wird von kaustischem Kali mit brauner, von Chlorwasserstoffsäure mit grüner, wenn sie verdünnt ist, mit blauer Farbe aufgelöst, von Salpetersäure aber nicht verändert. — Der beim Vermischen von molybdänsaurem Alkali mit Zinnchlorür entstehende blaue Niederschlag (blauer Carmin), ist ein Gemenge von molybdänsaurem Zinnoxyd und blauem molydänsauren Molybdänoxyd. *Lp.*

Molybdänsilber s. Tetradymit.

Molybdänsulfid: MoS_3. In eine concentrirte Auflösung eines molybdänsauren Alkalis leitet man Schwefelwasserstoff und fällt mit einer Säure, oder setzt erst Schwefelammonium und dann Salzsäure hinzu, beide im Ueberschuss; alles Molybdän wird als Sulfid gefällt. Es setzt sich rasch aus der Flüssigkeit ab, wird auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Trocknen muss rasch geschehen, da sich die Verbindung leicht an der Luft oxydirt. Es ist dann ein schwarzbraunes Pulver, welches auf Porcellan einen dunkelbraunen Strich giebt; beim Erhitzen verliert es Schwefel und verwandelt sich in Molybdänsulfuret. In kaustischen Alkalien löst es sich nicht leicht, mehr beim Kochen, wobei es indessen theilweise Zersetzung erleidet; am besten wird es in der Wärme von den einfach-Schwefelalkalien und Sulfhydraten gelöst, nicht von den zweifach-Schwefelalkalien. *Lp.*

Molybdänsulfidsalze. Mit Schwefelbasen bildet das Molybdänsulfid Salze. Diese werden am leichtesten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung des molybdänsauren Salzes dargestellt; die unlöslichen können durch doppelte Zersetzung aus einem neutralen Sauerstoffsalze mit einem löslichen Sulfomolybdat erhalten werden. Die wässerige Lösung ist schön roth, bei geringem Eisengehalt und Ueberschuss an Molybdänsulfid braun; beim Verdunsten riecht sie beständig nach Schwefelwasserstoff; an der Luft hält sie sich sehr gut, wenn Schwefelmolybdän im Ueberschuss vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle wird sie rasch — so wie auch die trockenen Salze — oxydirt, wobei aus dem Schwefelalkali unterschwefligsaures Salz gebildet und das Molybdänsulfid theils gefällt, theils in Molybdänsäure und blaues Molybdänoxyd verwandelt wird. Von Säuren werden sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Fällung von Molybdänsulfid zersetzt. Beim Glühen der Salze bildet sich Molybdänsulfuret und ein Bisulfuret der Base, oder 1 At. Schwefel verflüchtigt sich. — Die Formel, nach welcher diese Salze zusammengesetzt sind, ist $MS \cdot MoS_3$.

Molybdänsulfid-Ammonium. Neutrales molybdänsaures Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, oder Molybdänsäure in Schwefelammonium aufgelöst. In fester Form erhält man es am besten auf die Weise, dass man eine warme, concentrirte Auflösung mit Alkohol mischt, aus welcher es dann beim Erkalten in zinnoberrothen Schuppen anschiefst; nach Abtröpfeln des Alkohols werden diese an der Luft dunkelbraun. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man an den Rändern der Flüssigkeit Krystalle, die das Licht grün

reflectiren, in der Mitte trocknet sie zu einer schwarzen, nicht krystallinischen Masse ein. In Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Molybdänsulfid-Barium. Neutrales: $BaS . MoS_3$. Man erhält es in Form einer dunkelrothen, nicht krystallinischen Masse beim Eintrocknen der Mutterlauge des folgenden Salzes. — Dreifach: $BaS . 3MoS_3$. Schwefelbarium wird mit überschüssigem Molybdänsulfid gekocht und die heifse Flüssigkeit filtrirt, aus welcher beim Erkalten kleine, brandgelbe, glänzende Krystalle anschiefsen; auf Papier gelegt zerfallen sie zu einem glänzenden Mehl von derselben Farbe; gelinde erhitzt verlieren sie Wasser und werden roth; von concentrirter Salzsäure werden dieselben nicht zerlegt, leichter von verdünnter.

Molybdänsulfid-Blei. Schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen einen bleigrauen, metallisch glänzenden Strich giebt.

Molybdänsulfid-Calcium. Die neutrale Verbindung bleibt als dunkelrother Firniss zurück, wenn die Mutterlauge eines Molybdänsulfid im Ueberschuss haltenden Salzes ($CaS . 3MoS_3$?) eingetrocknet wird. Letzteres erhält man durch Kochen von Schwefelcalcium mit Molybdänsulfid beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung in kurzen, glänzenden, zinnoberrothen Krystallnadeln, die an der Luft bei 100° sich noch nicht verändern; Salzsäure schwärzt sie durch Abscheidung von Molybdänsulfid.

Molybdänsulfid-Cersulfuret. Dunkler, fast schwarzgrauer Niederschlag, der nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver giebt. In Wasser ist es ganz unlöslich.

Molybdänsulfid-Cersesquisulfuret. Nur ein geringer Theil wird mit brauner Farbe gefällt, die Lösung bleibt brandgelb. Ammoniak fällt daraus ein basisches Salz in Form einer braunen schleimigen Masse, welche die Poren des Filters verstopft und schwer von der Flüssigkeit zu trennen ist.

Molybdänsulfid-Chrom. Dunkelbrauner Niederschlag, der beim Trocknen grün wird.

Molybdänsulfid-Eisensulfuret. Es ist in Wasser mit weinrother Farbe löslich, die an der Luft bald dunkler, fast schwarz wird. Zugleich mit Molybdänsulfid-Schwefelkalium in einem flachen Gefäfse abgedampft, scheidet es sich zuletzt von diesem als schwarze Gallerte aus. Die verdünnte Lösung so wie auch die Gallerte setzen beim Abdunsten ein blass rothgelbes Pulver ab.

Molybdänsulfid-Eisensesquisulfuret. Ein tief dunkelrother Niederschlag, der im Ueberschuss von Schwefelkalium mit schwarzer Farbe löslich ist, jedoch nach 24 Stunden in der Regel wieder niederfällt. Getrocknet ist er schwarz und giebt ein braunes Pulver.

Molybdänsulfid-Goldsesquisulfuret. Ist in Wasser löslich, woraus es nach einer Stunde in Form eines dunkelbraunen Pulvers, das beim Trocknen schwarz wird, niederfällt.

Molybdänsulfid-Kadmium. Ein dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Molybdänsulfid-Kalium: $KS . MoS_3$. Kohlensaures Kali wird mit Schwefel, Kohlenpulver und überschüssigem Molybdänsulfuret erst gelinde, dann längere Zeit sehr stark in einem hessischen Tiegel geglüht. Die schwarze, ungeschmolzene Masse giebt nach dem Erkalten

mit Wasser eine tief dunkelrothe, undurchsichtige Lösung. Durch Sättigen einer Lösung von molybdänsaurem Kali mit Schwefelwasserstoffgas erhält man eine gleiche Flüssigkeit. In einem cylindrischen Glase bei 40° verdunstet, schiefsen dunkelrothe Krystalle an, die im reflectirten Lichte schön dunkelgrün sind. Sie bilden vier- und achtseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Der Bruch ist glasig und reflectirt das Licht ebenfalls grün, das Pulver dunkelroth, wird aber beim Zusammendrücken glänzend und grün. Aus der rothen wässerigen Lösung fällt Alkohol ein zinnoberrothes Pulver und aus der gemischten Flüssigkeit schiefsen ebenso gefärbte Schuppen an, die nach dem Trocknen einen grünen Metallglanz annehmen. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wird nur ein Theil des Salzes in zweifach Schwefelkalium und Molybdänsulfuret zersetzt. — Ein anderes Salz mit mehr Molybdänsulfid wird als braungelbes Pulver gefällt, wenn zu einer Lösung des neutralen Salzes so lange Essigsäure gesetzt wird, bis sie sauer reagirt; nach dem Trocknen ist es schwarz. Von kochendem Wasser wird es leicht, von kaltem langsam mit gelber Farbe gelöst. Versetzt man die Auflösung des neutralen Salzes mit wenig einer andern Säure, so färbt sie sich durch Bildung dieser Verbindung dunkler, ohne dass etwas gefällt wird.

Molybdänsulfid-Kalium mit salpetersaurem Kali. Die Auflösungen von gleichen Theilen dieser Salze werden vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bilden sich grüne, metallisch glänzende Krystalle, sehr ähnlich dem Molybdänsulfid-Schwefelkalium, die beim Erhitzen wie Schiefspulver verbrennen.

Molybdänsulfid-Kobalt. Dunkelbrauner Niederschlag, der mit gleicher Farbe von Schwefelkalium gelöst wird.

Molybdänsulfid-Kupfer. Ein dunkelbrauner Niederschlag.

Molybdänsulfid-Magnesium. Durch Kochen von Molybdänsulfid mit Magnesiumsulfhydrat erhält man nach dem Erkalten ein dunkelbraunes Pulver, welches ein mit Molybdänsulfid übersättigtes Salz ist. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält das neutrale Salz und trocknet zu einem dunkelrothen Firniss ein.

Molybdänsulfid-Mangan. Durch Digestion von Schwefelmangan im Ueberschuss mit Molybdänsulfid erhält man eine braungelbe Flüssigkeit, die zu einem durchsichtigen, nicht krystallinischen Firniss eintrocknet. Ammoniak fällt aus der Lösung ein rothes, basisches Salz, das durch mehr Ammoniak zum Theil zersetzt wird. Schwefelmangan, mit Molybdänsulfid im Ueberschuss digerirt, giebt eine unlösliche Verbindung.

Molybdänsulfid-Natrium. Durch Zersetzen einer Lösung von neutralem molybdänsauren Natron mit Schwefelwasserstoff erhält man nach der Concentration kleine körnige, dunkelrothe Krystalle. In Alkohol ist es weit löslicher, als das Kalisalz. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es fast vollständig zersetzt. — Wie das Schwefelkalium bildet auch das Schwefelnatrium mit einem Ueberschuss von Molybdänsulfid ein schwer lösliches Salz, welches jenem in allen Eigenschaften gleicht.

Molybdänsulfid-Nickel. Wie das Kobaltsalz (s. d.).

Molybdänsulfid-Platin. Dunkelbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz ist.

Molybdänsulfid-Quecksilberhalbsulfuret. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver. Bei der Destillation sublimirt Zinnober und Molybdänsulfuret bleibt zurück.

Molybdänsulfid-Quecksilbersulfuret. Hellbrauner Niederschlag, der von überschüssigem Quecksilberchlorid weifs wird, wobei die darüber stehende Flüssigkeit eine blaue Farbe annimmt. Getrocknet und zerrieben liefert er ein dunkelbraunes Pulver, bei der Destillation erst Schwefel, dann Zinnober und hinterlässt Molybdänsulfuret.

Molybdänsulfid-Silber. Schwarzer Niederschlag, der nach dem Trocknen einen bleigrauen, glänzenden Strich giebt.

Molybdänsulfid-Strontium. Wie das Bariumsalz (s. d.).

Molybdänsulfid-Uran, -Wismuth, -Zink. Dunkelbraune Niederschläge.

Molybdänsulfid-Zinnsulfid. Schwarzer Niederschlag.

Molybdänsulfid-Zinnbisulfid. Durchscheinender, brauner Niederschlag, nach dem Trocknen graubraun. *Lp.*

Molybdänsulfuret: $Mo\,S_2$. Kommt in der Natur vor (s. Molybdänglanz). Ueber Reindarstellung des Molybdänsulfurets vergleiche man Molybdänsäure. Die höheren Schwefelungsstufen des Molybdäns hinterlassen beim Glühen diese Verbindung; ebenso die Schwefelsalze dieser Schwefelungsstufen nach dem Glühen und Auslaugen mit Wasser; sie entsteht ferner beim Glühen von Molybdänsäure und molybdänsaurem Kali in Schwefelwasserstoffgas, beim starken Erhitzen von Molybdänsäure mit Schwefel, und wenn man in eine saure Auflösung von Molybdänsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sie zugleich mit Schwefel gefällt wird. — Rein schwarzes Pulver, das beim Drücken Metallglanz annimmt, in verschlossenen Gefäfsen in starker Hitze unveränderlich ist, an der Luft geglüht dagegen, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in Molybdänsäure verwandelt wird. In Wasser ist es unlöslich, von kochender Schwefelsäure wird es zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, wobei sich schweflige Säure entwickelt; auch Königswasser löst es; von Salpetersäure wird es nur oxydirt, nicht gelöst. Kaustische Alkalien greifen es beim Kochen wenig an, beim Schmelzen damit entsteht eine höhere Schwefelungsstufe, die, verbunden mit Schwefelalkalien, mit brauner Farbe vom Wasser aufgenommen wird. — Das Molybdänsulfuret verbindet sich nicht mit anderen Schwefelmetallen. *Lp.*

Molybdänsuperchlorid: $Mo\,Cl_3$. Molybdänsäure wird in Salzsäure gelöst. Der Ueberschuss von letzterer kann in gelinder Wärme abgedunstet werden; es bleibt eine trockene, weifse Masse, die in Wasser wieder löslich ist, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte; in diesem Falle bleibt etwas Molybdänsäure ungelöst zurück. *Lp.*

Molybdänsuperfluorid: $Mo\,Fl_3$ (Berzelius). Fluorwasserstoffsäure löst die Molybdänsäure leicht auf. Die Auflösung schmeckt sauer, unangenehm metallisch und trocknet beim Verdunsten

zu einer syrupsdicken, gelblichen Masse ein, ohne eine Spur von Krystallisation zu zeigen. In der Wärme zieht sich die Farbe ins Grüne oder Blaue. Wasser löst die eingetrocknete Masse nur unvollkommen wieder; das Ungelöste enthält gleichwohl noch Flusssäure, ist in Wasser etwas löslich, wird aber wieder gefällt beim Vermischen mit der ersten sauren Flüssigkeit. *Lp.*

Molybdänsupersulfid: MoS_4. Durch Fällen eines löslichen Molybdänsupersulfidsalzes (Molybdänsupersulfid-Kalium) mit überschüssiger Salzsäure zu erhalten. Ein flockiger, durchscheinender, schön dunkelrother Niederschlag, beim Trocknen zusammenschrumpfend und eine grobkörnige Masse von dunkelgrauem Metallglanz gebend, die mit Wasser zerrieben, ein dunkelrothes Pulver liefert. Weder in Wasser noch in Säuren ist es löslich. In einem Destillationsgefäfse erhitzt, liefert es erst Wasser und etwas schwefligsaures Gas, dann viel Schwefel und Molybdänsulfuret bleibt zurück. *Lp.*

Molybdänsupersulfidsalze. Das Molybdänsupersulfid bildet mit den basischen Schwefelmetallen Salze, die im Allgemeinen nach der Formel $MS \,.\, MoS_4$ zusammengesetzt sind. Die meisten sind dunkelroth und behalten beim Trocknen die Farbe unverändert. Aus den wässerigen Lösungen wird durch Säuren Molybdänsupersulfid gefällt.

Molybdänsupersulfid-Ammonium. Feuchtes Molybdänsupersulfid wird mit Ammoniumsulfhydrat — dem vortheilhaft etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt ist — übergossen. Es sinkt zu einem gelben Pulver zusammen, das beim Trocknen dunkelroth wird, in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter auflöslich ist.

Molybdänsupersulfid-Barium. Fällt mit brandgelber und rother Farbe nieder, wenn Chlorbarium mit dem Kaliumsalz vermischt wird. In kaltem und siedendem Wasser ist es unlöslich, von letzterem wird es zinnoberroth und fällt schwer zu Boden. Von verdünnter Salzsäure erfährt es keine Veränderung

Molybdänsupersulfid-Calcium. Aus einer Mischung von dem Kaliumsalz mit Chlorcalcium fällt nichts nieder, auf Zusatz von Alkohol trübt sie sich und nach zwölf Stunden hat sich ein zinnoberrothes, in Wasser schwer lösliches Pulver abgesetzt.

Molybdänsupersulfid-Eisensulfuret. Das Kaliumsalz fällt aus einer Eisenoxydullösung nur dann einen rothen Niederschlag, wenn letzteres im Ueberschuss vorhanden ist.

Molybdänsupersulfid - Goldsesquisulfuret. Dunkelbrauner Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird und sich zersetzt. Bei der Destillation liefert er Schwefel und wird dunkler, an der Luft erhitzt, verbrennt er mit Entwickelung von schwefliger Säure, färbt sich goldgelb und in strenger Hitze sublimirt Molybdänsäure.

Molybdänsupersulfid - Kalium. Das Molybdänsulfid-Kalium wird mit Molybdänsulfid gekocht. Man erhält ein solches Gemenge beim Zersetzen eines sauren molybdänsauren Kalis mit Schwefelwasserstoff. Das Kochen muss in einer Retorte mehrere Stunden lang geschehen; es geht viel Schwefelwasserstoff mit den Wasserdämpfen weg und ein starker Niederschlag bildet sich. Nach dem Erkalten bringt man den Niederschlag auf ein Filter und wäscht so lange aus, bis das

Durchgehende mit Salzsäure einen flockigen, dunkelrothen Niederschlag giebt. Siedendes Wasser löst aus dem Rückstande das Molybdänsupersulfid-Kalium auf und lässt Molybdänsulfuret zurück. Die erhaltene Lösung ist roth und giebt in der Regel das Salz beim Verdunsten in Form einer rothen, extractähnlichen Masse. Einmal erhielt Berzelius beim Erkalten des gekochten Gemenges diese Verbindung in kleinen, rubinrothen Krystallkörnern, die durch Abschlämmen vom übrigen Niederschlage getrennt wurden. Unter dem Mikroskope waren es rectanguläre Schuppen, in der Breite gestreift. In der Kälte waren sie in Wasser, Salzsäure und Kali unlöslich, von heifsem Wasser wurden sie gelöst. Beim gelinden Glühen verknisterten sie, gaben Wasser, etwas Schwefel und Schwefelwasserstoffgas, Wasser zog dann Schwefelkalium aus und hinterliefs Molybdänsulfuret. — Wird eine verdünnte Lösung von Molybdänsulfid-Kalium, welche einen Ueberschuss von Molybdänsulfid enthält, einer Temperatur von 60 — 80° ausgesetzt, so trübt sie sich und ein hellerer, pulverförmiger Stoff sinkt allmälig zu Boden. Dieser ist Molybdänsupersulfid-Kalium. Nach dem Trocknen bildet er eine zusammenhängende, braudgelbe Masse, die aus kleinen, seideartig glänzenden Krystallpunkten besteht. Dieselbe Masse erhält man, wenn Molybdänsupersulfid mit Kaliumsulfhydrat übergossen wird. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heifsem löslich.

Molybdänsupersulfid-Kupfer. Ein im ersten Augenblick dunkler Niederschlag; nachdem er sich gesammelt hat, ist er roth, in das Braune fallend.

Molybdänsupersulfid-Lithium. Wie das Kaliumsalz.

Molybdänsupersulfid-Magnesium. Unlöslicher, rother Niederschlag.

Molybdänsupersulfid-Natrium. Wie das Kaliumsalz.

Molybdänsupersulfid-Quecksilberhalbsulfuret. Dunkler, fast brauner Niederschlag.

Molybdänsupersulfid-Strontium. Vergleiche das Bariumsalz.

Molybdänsupersulfid-Silber. Tief dunkelbrauner Niederschlag, nachdem er sich gesammelt hat, schwarz.

Molybdänsupersulfid-Wismuth. Wie das Quecksilbersalz.

Molybdänsupersulfid-Zinnsulfuret. Scheidet sich bei doppelter Zersetzung aus dem Zinnchlorür als dunkelbrauner Niederschlag ab. Lässt man die Mischung mehrere Tage in einem offenen Gefäfse stehen, so bildet sich die Zinnsulfidverbindung und die vorher ungefärbte Flüssigkeit wird roth.

Molybdänsupersulfid-Zinnsulfid. Wird nur zum Theil roth gefällt, das Uebrige bleibt mit derselben Farbe in der Flüssigkeit gelöst. *Lp.*

Momordicin, syn. mit Elaterin.

Monardaöl[1]) ist das ätherische Oel einer amerikanischen Labiata, der *Monarda punctata*. Es scheidet sich leicht in einen flüssigen und einen festen, krystallinischen Theil. Das erstere, das Eläopten, ist ein gelbrothes, nach Thymian riechendes Liquidum, welches durch

[1]) Arppe, Annal. der Chemie u. Pharm., Bd. 58, S. 41—46.

Rectification mit Wasser hellgelb wird. Es siedet bei + 224⁰ und verharzt leicht unter Aufnahme von Sauerstoff, wobei es braun und dickflüssig wird. Wahrscheinlich ist es nicht frei von Stearopten. Letzteres bildet grofse, auffallend nach Thymian riechende Krystalle, die von anhängendem Eläopten durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und farblos erhalten werden können. Zu weiterer Reinigung destillirt man sie entweder für sich oder mit Wasser. Im ersteren Falle erstarrt das Uebergehende in der Vorlage sogleich zu schönen, glänzenden Krystallen, welche den eigenthümlichen Geruch beibehalten haben und brennend scharf schmecken. In der Retorte bleibt nur ein wenig braunes Harz. Im zweiten Falle erhält sich das mit dem Wasser übergehende Stearopten sehr lange flüssig; die Krystallisation beginnt aber sogleich, wenn man es mit einem harten Körper berührt, und setzt sich rasch durch die ganze Masse fort. Die so entstandenen Krystalle haben jedoch ein verwittertes Ansehen und sind undurchsichtig; Glanz und Durchsichtigkeit kommen aber meistens wieder, wenn man sie schmilzt und erstarren lässt. Wird das Stearopten, nachdem es eine Weile geschmolzen gewesen, mit einem harten Körper berührt, so krystallisirt es alsbald und die Krystalle sind wieder undurchsichtig. Der Schmelzpunkt des Stearoptens ist bei $+ 48^0$, bei $+ 38^0$ erstarrt es wieder. Erhitzt man es stufenweise über seinen Schmelzpunkt, so tritt die Erstarrung hernach bei immer niedrigerer Temperatur ein. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung wieder aus. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Arppe, der Formel $C_{10}H_7O$. Betrachtet man dasselbe als ein Oxyd, so könnte man das Eläopten des Monardaöls nach den Analysen von Arppe vielleicht als eine Verbindung von 3 At. des Radicals $C_{10}H_7$ mit einem At. Sauerstoff ansehen.

Leitet man Salzsäuregas über krystallisirtes Stearopten, so nimmt es zwar nur 2 — 3 Proc. davon auf, färbt sich aber rasch braun und erscheint nach Entfernung der überflüssigen Säure purpurfarben. Erhitzt man diese gefärbten Krystalle im Destillationsapparate, so ist das zuerst Uebergehende wieder farblos, später geht auch die gefärbte Verbindung unzersetzt über. Durch ätzendes Alkali wird die rothe Farbe der Krystalle in Blau, beim Erhitzen in Smaragdgrün verwandelt, aber sie kommt bei längerem Luftzutritt wieder zum Vorschein. Barytwasser löst die rothen Krystalle mit schön blauer Farbe. Kohlensäure schlägt aus dieser Auflösung die Baryterde zugleich mit der blaufärbenden Substanz nieder, der Niederschlag färbt sich aber nach und nach hellroth. Durch Alkohol lässt sich der Farbstoff ausziehen und bildet nach dem Verdunsten des Alkohols eine amorphe, dunkel violette Masse, die chlorhaltig ist und beim Erhitzen ein rothes Gas giebt. *Wp.*

Monazit (von μονάζειν, einzeln seyn, d. h. sich von anderen Mineralien durch seine hervorstechenden Eigenschaften absondern) nannte Breithaupt ein zu Miask in Sibirien vorkommendes Mineral, welches früher schon unter dem Namen Mengit (Brooke) bekannt war, und mit welchem zugleich der von einer nordamerikanischen Fundstätte herrührende Edwardsit (Shepard) identisch ist. Kersten fand es zusammengesetzt aus: 28,50 Phosphorsäure, 26,00 Ceroxyd, 23,40 Lanthanoxyd, 17,95 Thorerde, 2,10 Zinnoxyd, 1,86 Manganoxydul, 1,68 Kalkerde und Spuren von Kali und Titansäure (101,49). Wöhler beobachtete, Kersten's Angabe entgegen, bei der Auflösung

des Monazit in Salzsäure keine Chlorentwickelung, wodurch erwiesen wird, dass das Mineral nicht Ceroxyd, sondern Ceroxydul enthält. Die Gegenwart der Thorerde, welche von Hermann bestritten worden war, fanden Wöhler und Berzelius bestätigt. Um die Ursache dieser widersprechenden Resultate ausfindig zu machen, untersuchte Hermann verschiedene Monazitkrystalle, deren specif. Gew. zwischen 5,0 und 5,25 differirte, und fand, dass die schwereren eine etwas andere Zusammensetzung als die leichteren haben, dass aber beide Arten durchaus frei von Thorerde sind. Zugleich aber ermittelte er, dass ein sich bei der Analyse des Monazit bildendes basisch schwefelsaures Ceroxyd die Eigenschaft besitzt — ähnlich wie Thorerde — beim Kochen eine Fällung zu geben, und glaubt, dass dies von Kersten für schwefelsaure Thorerde gehalten worden sey. Die Zusammensetzung des Monazit fand Hermann gleich 28,05 Phosphorsäure, 37,36 Ceroxydul, 27,41 Lanthanoxyd, 1,46 Kalkerde, 0,80 Talkerde, 1,75 Zinnoxyd und eine nicht näher bestimmte Menge Wasser (96,83), woraus er die Formel $3(CeO, LaO) . PO_5$ ableitet, indem zuvor das Zinnoxyd als $3RO . 2SnO_2$ in Abzug gebracht worden ist. Für ein solches Stannat hält Hermann silberweifse Blättchen, welche beim Schlämmen des Monazit zurückbleiben. Die obige Zusammensetzung gilt jedoch nur für die leichteren Varietäten des Monazit; die schwereren enthalten weniger Phosphorsäure, 22—25 Proc., und bilden einen Uebergang in den Monazitoid (s. d.). Der sogenannte Edwardsit besteht nach einer älteren Analyse Shepard's aus: 26,66 Phosphorsäure, 56,53 Ceroxydul (und Lanthanoxyd), 4,44 Thonerde, 7,77 Zirkonerde, 3,33 Kieselsäure, nebst Spuren von Eisenoxydul, Beryllerde und Talkerde (98,73). Später, durch die von G. Rose, in Folge der übereinstimmenden äufseren Charaktere des Monazit und Edwardsit, behauptete Identität beider Mineralien veranlasst, überzeugte sich Shepard, dass jener früher von ihm analysirte Edwardsit mechanische Verunreinigungen in sich geschlossen habe, und dass namentlich der gefundene Gehalt an Zirkonerde von eingemengtem Zirkon herrühre. — Der Monazit kommt in einzelnen Krystallen und krystallinischen Körnern vor, welche bei dem uralischen Mineral in einem granitartigen Gestein, begleitet von Zirkon und Nephelin, eingewachsen sind, bei dem nordamerikanischen aber in einem Lager von Gneus mit Fibrolith vorkommen. Auf Krystallflächen fettglänzend, auf Spaltungsflächen perlmutterglänzend. Bräunlich roth, hyacinthroth bis röthlich braun. Von der Härte des Apatit, oder etwas härter. *Th. S.*

Monazitoid. So hat Hermann ein dem Monazit ähnliches Mineral genannt, welches denselben zu begleiten pflegt und in der nämlichen Krystallform wie dieser auftritt. Es besteht aus: 17,94 Phosphorsäure, 49,35 Ceroxydul, 21,30 Lanthanoxyd, 1,50 Kalkerde, 1,36 Wasser, 6,27 tantalsäureähnlicher Substanz, nebst Spuren von Talkerde und Eisenoxyd (97,72). Jene tantalsäureähnliche Substanz hatte die Eigenschaften der Säure des finnländischen Tantalits. Nimmt man an, dass dem Minerale ein Tantalat $2RO . TaO_2$ beigemengt sey, so erhält der Rest die Formel $5(CeO, LaO) . PO_5$. Als ein Gemenge von Monazit und Monazitoid betrachtet Hermann alle Monazite mit 22—25 Proc. Phosphorsäuregehalt und 5,12—5,25 specif. Gew. Der Mona-

tizoid hat ein specif. Gew. von 5,281. Durch seine braune Farbe ist er leicht vom Monazit unterscheidbar. *Th. S.*

Mondglas s. Glas. Bd. III, S. 553.

Mondstein. Trivialname eines auf Zeylon, in Grönland, Nordamerika u. s. w. als Geschiebe vorkommenden Adulars, der sich durch ein gewisses opalartiges Ansehen auszeichnet. — Mondstein nannte man in älteren Zeiten auch die Meteorsteine (s. d.), weil man sie als Auswürflinge lunarischer Vulkane betrachtete. *Th. S.*

Monesia. Unter diesem Namen kommt ein Extract im Handel vor, welches wahrscheinlich aus der Rinde einer in Brasilien einheimischen Sapotea, *Chrysophyllum glycyphaeum*, bereitet wird. Es bildet 20—25 Millimeter dicke, schwarzbraune, sehr brüchige, aber auf dem Bruche dem Kino und Catechu ganz unähnliche Tafeln; löst sich vollkommen in Wasser, schmeckt anfangs süfs, später adstringirend und kratzend. Als Tonicum hat es Anwendung gefunden. *Wp.*

Monesin heifst ein eigenthümlicher, dem Saponin ähnlicher Stoff, welcher sich in der wahrscheinlich von *Chrysophyllum glycyphaeum* abstammenden Monesiarinde, so wie in dem daraus bereiteten Extracte, der sogenannten Monesia, findet. Zur Darstellung desselben zieht man die Rinde mit heifsem Alkohol aus und schüttelt die Tinctur mit pulverigem Kalkhydrat, bis sie nicht weiter entfärbt wird. Es entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher Gerbstoff, rothen Farbstoff, Aepfelsäure und Glycyrrhizin enthält. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird destillirt, völlig eingetrocknet, der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Das Monesia ist eine amorphe, schwachgelbliche, durchsichtige Substanz, die sich leicht zu einem weifsen Pulver zerreiben lässt. Es hat keinen Geruch, aber einen bitterlichen, hinterher scharfen und kratzenden Geschmack. In Alkohol und Wasser ist es leicht, in Aether kaum löslich; die wässerige Lösung schäumt stark. Salpetersäure verwandelt dasselbe in eine bittere, krystallinische Substanz, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Gegen Salzsäure und Kali verhält es sich ähnlich wie Saponin. *Wp.*

Monothionsäuren s. Thionsäuren.

Monochloracetylsäure s. Acetylsäure. Supplem. Seite 12.

Monradit. Ein von A. Erdmann nach Hrn. Monrad benanntes Mineral aus Bergens Stift in Norwegen, welches aus 56,17 Kieselerde, 31,63 Talkerde, 8,56 Eisenoxydul und 4,04 Wasser (100,40) besteht, und dessen chemische Constitution Erdmann durch die Formel $4(3RO.2SiO_3) + 3HO$ auszudrücken sucht. Krystallinische, mit Glimmerblättchen durchwachsene Massen, deutlich spaltbar nach einer Richtung, weniger deutlich nach einer zweiten, welche mit jener ersten

einen Winkel von ungefähr 130° bildet. Blassgelb, ins Röthliche ziehend; auf der deutlichen Spaltungsfläche stark glasglänzend. Von der Härte des Feldspaths, mitunter etwas härter. Specif. Gew. = 3,267.

Th. S.

Montanin nennt van Mons ein von ihm in der Bergchinarinde (*China montana* von *Exostemma floribundum*) aufgefundenes Alkaloid. Es schmeckt bitter, bildet mit Essigsäure ein krystallisirbares, neutrales Salz und bewirkt in gröfseren Gaben Erbrechen. Winkler hat diese Angaben nicht bestätigt gefunden. *Wp.*

Montmilch, syn. mit Bergmilch.

Moorkohle, Moor-Braunkohle. Eine Braunkohle, welche keine Spuren von Holzstructur zeigt, und vorzüglich aus Sumpfpflanzen entstanden zu seyn scheint. *Th. S.*

Moortorf, Rasentorf, pflegt man jeden Torf zu nennen, in welchem sich deutlich erkennbare Reste der Vegetabilien finden, aus denen er hervorgegangen ist. Weit seltener ist der sogenannte Baggertorf (Streichtorf), der eine mehr oder weniger homogene, schlammartige Masse bildet. *Th. S.*

Moos, isländisches s. Flechte, isländische.

Moosbitter, syn. mit Flechtenbitter.

Moosgallerte
Moosstärke } s. Flechtenstärke.

Morein
Morin } s. Gelbholz.

Morindin[1]). Formel = $C_{28}H_{15}O_{15}$ (Anderson). Ist der Name eines Farbstoffs, welcher einen Bestandtheil der von Ostindien aus unter dem Namen *Sooranjee* auf den englischen Markt gebrachten Wurzel ausmacht, die höchst wahrscheinlich von *Morinda citrifolia*, einer zu den Cinchonaceen gehörigen Pflanze abstammt.

Das Farbmaterial *Sooranjee* ist in Stücke von 1 — 4 Zoll Länge zerschnitten, mit einem Durchmesser von $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{8}$ Zoll. Je dünner die Stücke, desto dicker die daran befindliche Rinde. Aeufserlich sind sie grünlichbraun, auf dem Bruche aber variirt die Farbe, besonders die der Rinde, vom reinsten Gelb bis zum Braunroth. Das Holz ist nur schwach gelb, verräth aber durch die rothe Färbung mit Alkalien einen Gehalt an Farbstoff. Es hat keine Schwierigkeit, die Rinde davon zu trennen. Auf den gröfseren Ablösungsflächen zeigt sowohl die Rinde als das Holz einen eigenthümlichen Silberglanz.

Zur Darstellung des Morindins verfährt man folgendermaafsen: Die vom Holze befreite, gepulverte Rinde wird wiederholt mit Alkohol aus-

1) Chem. Gazette, 1848, pag. 313.

gekocht. Anfangs sind die Tincturen tief braunroth und geben beim Erkalten einen flockigen Niederschlag, welcher Morindin nebst einem andern rothen Farbstoffe enthält. Die späteren Auszüge werden immer blasser und setzen zuletzt gelbe, strahlenförmige Krystalle ab, welche erst durch wiederholtes Auflösen in 50procentigem Weingeist von rothem Farbstoff, dann durch Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, von unorganischen Beimengungen befreit werden. Darnach schiefsen sie aus einer Auflösung in reinem Weingeist in wawellitähnlichen Gruppen an und haben eine dunkelschwefelgelbe Farbe und Seidenglanz. Verdünnter Alkohol ist das beste Auflösungsmittel, absoluter löst gar nichts davon auf. Kaltes Wasser färbt sich nur eben gelb damit, kochendes hingegen nimmt so viel Morindin auf, dass die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Von Alkalien wird es mit orangegelber Farbe aufgelöst, mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tief purpurrothe Flüssigkeit, welche von Wasser gefällt wird. Der Niederschlag ist ein veränderter Körper. Kalte Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. löst das Morindin langsam mit braunrother Farbe auf, heifse Salpetersäure zerstört dasselbe, ohne Oxalsäure zu bilden. Die Lösuug des Morindins in verdünntem Weingeist giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen scharlachrothen Niederschlag, der sich jedoch leicht zersetzt und nicht ohne Verlust an Farbstoff gewaschen werden kann. Kalk-, Baryt- und Strontiansalze geben voluminöse, in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Morindin giebt, mit Alaun oder Eisenchlorid vermischt, das Morindin an die Thonerde oder das Eisenoxyd ab. Im erstern Falle entsteht ein rother Lack, im zweiten ein von Eisenoxydhydrat in der Farbe nicht zu unterscheidender Niederschlag. Wird das Morindin in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, so schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und verwandelt sich später unter Kochen in einen schönen, orangegelben Dampf, der sich an kalten Stellen des Apparats in langen, dunkelrothen Krystallnadeln anlegt. Als Rückstand erhält man eine voluminöse Kohle. Diese rothen Krystalle nennt Anderson Morindon. Sie unterscheiden sich durch ein Minus von 5 At. Wasser vom Morindin. Ihre Formel ist demnach $= C_{28} H_{10} O_{10}$. Wahrscheinlich entsteht das Morindon aus dem Morindin auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, indem dieselbe aus dem letztern Wasser aufnimmt und einen dem Morindon in seinen Reactionen gleichenden Körper bildet.

Das Morindon ist in kaltem und heifsem Wasser ganz unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdunsten dieser Auflösungen wieder aus. Alkalien lösen es mit schön violetter Farbe auf, eben so concentrirte Schwefelsäure. Letztere Lösung wird durch Wasser gefällt. Die Auflösung desselben in Ammoniak giebt mit Alaun einen schön rothen Lack, mit Barytwasser einen kobaltblauen Niederschlag. — Das Morindin hat viel Aehnlichkeit mit dem Alizarin, welches, nach Schunck, die Formel $C_{14} H_8 O_7$ oder $C_{28} H_{16} O_{14}$ hat und aus dem Krapp gewonnen wird, der zu der den Cinchonaceen verwandten Familie der Rubiaceen gehört. Indess kann es nicht, wie das Alizarin in der Färberei verwandt werden, da es sich nicht mit den gewöhnlichen Beizen auf Zeugen befestigen lässt. Nur mit den zum Türkischroth gebeizten Stoffen giebt es eine dauerhafte, dunkelrothbraune Färbung. Anders ist es mit dem Morindon. Dieses liefert mit Thonerdebeize dunkelrosenrothe, mit Eisenbeize violette bis

schwarze Farben, die freilich nicht echt sind und auch auf den nicht gebeizten Partieen der Zeuge haften.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Morindon mit dem Gentianin ($C_{14}H_5O_5$, Baumert) isomer ist. *Wp.*

Morindon s. **Morindin.**

Moringasäure (vergl. d. Art. Behenöl) nennt Walter eine fette Säure, die er, seiner Angabe nach, neben Behenmargarinsäure durch Verseifung des Behenöls von *Moringa aptera* erhalten hat.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Säure gab: $C_{30}H_{28}O_4 = (HO . C_{30}H_{27}O_3)$ [1]).

Die Moringasäure ist ein farbloses oder wenig gelbliches Oel, fast geschmack- und geruchlos, von 0,909 specif. Gew., das bei 0° fest und dann krystallinisch wird; es röthet Lackmus, löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpentinöl. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure in der Kälte blutroth, in der Wärme schwärzt sie sich und entwickelt schweflige Säure. *Fe.*

Moringerbsäure. Moritanninsäure [2]). Eine im Gelbholz (von *Morus tinctoria*) enthaltene Gerbsäure, welche Wagner 1850 entdeckte.

Nach der Elementar-Analyse der reinen Moringerbsäure lassen sich verschiedene Formeln berechnen; es ward im Mittel erhalten von 100: 55,2 Kohlenstoff und 4,4 Wasserstoff, darauf passen drei Formeln fast gleich gut: $C_{18}H_8O_{10}$ — $C_{14}H_6O_8$ und $C_{28}H_{13}O_{15}$, d. h. enthalten in

	$C_{18}H_8O_{10}$	$C_{14}H_6O_8$	$C_{28}H_{13}O_{15}$
100: Kohlenstoff:	55,1	54,5	55,8
Wasserstoff	4,1	3,9	4,3.

Nach der ersten Formel gehört die Moringerbsäure in die Reihe der Gallussäure ($3HO . C_{18}H_5O_9$); nach der zweiten Formel würde sie in die Reihe der Kaffeegerbsäure ($2HO . C_{14}H_6O_5$), der Chinasäure ($2HO . C_{14}H_{10}O_{10}$), der Boheasäure ($2HO . C_7H_3O_4$) und der Gallussäure ($2HO . C_{14}H_2O_8$) gehören. — Der Zusammensetzung der moringerbsauren Salze nach ist die wahrscheinlichere Formel dieser Säure: $3HO . C_{18}H_5O_7$ oder $2HO . C_{18}H_6O_8$.

Die Moringerbsäure ist neben Morinsäure im Gelbholz enthalten, und bildet den hauptsächlichsten Farbstoff desselben. Beim Erkalten einer concentrirten Abkochung des Farbeholzes scheidet sich die Morinsäure (s. d. Art.) ab, während die Moringerbsäure gelöst bleibt. Diese Säure findet sich unrein öfters bis zu ½ Zoll dicken Schichten in der Mitte der Stämme von Gelbholz abgelagert; werden die Blöcke der Länge nach gespalten, so kann man diese Massen mit dem Meifsel herausnehmen. Diese Ablagerungen im Gelbholz wurden schon von Chevreul bemerkt, und bestehen, nach ihm, aus Morinsäure. Sie bilden derbe, schmutziggelbe, an manchen Stellen fleischrothe Massen, auf dem Bruch rothbraun und blättrig krystallinisch. Dieser Körper schmilzt beim Erhitzen; es bildet sich eine schwer verbrennliche, voluminöse Kohle, und nach dem vollständigen Verbrennen bleibt nur 0,006 Asche.

[1]) Walter giebt an, dass die Analysen von moringasaurem Aethyloxyd und moringasaurem Methyloxyd dieselbe Formel für die Säure gegeben haben; die Eigenschaften und Zusammensetzung der genannten Verbindungen hat er nicht beschrieben.

[2]) Journal für prakt. Chemie, Bd. LI, S. 91; Pharm. Centralbl. für 1851, S. 36.

Um reine Moringerbsäure darzustellen, löst man die rohen Stücke in Wasser auf, und krystallisirt sie so einige Mal um; löst dann die abgeschiedenen Krystalle in einer gröfseren Menge siedenden Wassers mit Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure; in Folge der Abscheidung eines harzartigen Körpers wird die Lösung allmälig trübe; wenn sie sich nach dem Filtriren nicht mehr trübt, so lässt man sie längere Zeit stehen, wobei sich dann die Moringerbsäure als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen bestehend, ausscheidet.

Die Moringerbsäure ist gelblich, krystallinisch, löst sich bei 20° in 6 Theilen, bei 100° in 2,14 Theilen Wasser; die Lösung schmeckt süfslich zusammenziehend, und reagirt schwach sauer; die Säure löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether, aber nicht in Terpentinöl oder fetten Oelen. Die ätherische Lösung hat bei reflectirtem Licht eine grünliche, bei durchfallendem eine braune Farbe. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen, weingeistigen oder wässerigen Lösung scheidet sich die Säure zum grofsen Theil wieder krystallinisch ab.

Die Moringerbsäure wird nicht aus der wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure gefällt; mit Borsäure in siedendem Wasser gelöst, bildet sich beim Erkalten eine gallertartige Masse, die aus feinen Blättchen besteht.

Aus der wässerigen Lösung wird die Moringerbsäure durch Leim oder durch erweichte thierische Blase vollständig ausgefällt. Von den anderen bekannten Gerbsäuren unterscheidet sich dieselbe dadurch, dass sie ein gelber, krystallinischer Farbstoff ist, ferner durch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren (die sie nicht fällen), gegen Bleisalze, Eisensalze und gegen Brechweinstein (s. dieses Verhalten bei den moringerbsauren Salzen).

Verwandlungen der Moringerbsäure [1]) 1) für sich, vielleicht unter Einfluss des Lichts. Eine wässerige Lösung der Säure, welche in einem verschlossenen Glase 3 Monate lang, öfters im Sonnenlicht, gestanden hatte, zeigte den Geruch und Geschmack des Phenyloxydhydrats, und das Destillat gab auch mit Eisenchlorid und Fichtenholz die Reaction dieses Körpers.

2) Durch Wärme. Die Moringerbsäure schmilzt bei 200°; auf 250° erhitzt, wird die flüssige Säure braunschwarz, während saure Dämpfe und Wasser entweichen; bei 270° zersetzt sie sich vollständig, es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, Kohlensäure entweicht in reichlicher Menge, und eine ölähnliche Flüssigkeit destillirt über, welche später zu einer gröfstentheils krystallinischen Masse erstarrt; durch Abpressen zwischen Fliefspapier werden die Krystalle von dem anhängenden Oel, Phenyloxydhydrat, befreit, und dann durch Sublimation gereinigt. Diese Krystalle sind Brenzmoringerbsäure oder Phensäure (nach Wagner), eine Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Brenzgallussäure zeigt. Die Formel der getrockneten Säure ist $2HO \,.\, C_{12}H_4O_2$. Sie ist hiernach polymer mit dem farblosen Hydrochinon von Wöhler und wahrscheinlich identisch mit dem Brenzcatechin von Zwenger (Wagner); der Zusammensetzung nach lässt sie sich als eine höhere Oxydationsstufe des Phenyloxydhydrats ($C_{12}H_5O_2$) betrach-

[1]) In einer Dissertation: »Ueber die Zersetzungsproducte der Moringerbsäure von R. Wagner.« Leipzig.

ten, weshalb Wagner sie als Phensäure bezeichnet, während er die sauerstoffärmere Verbindung »phenylige Säure« nennt. Neben der Brenzmoringerbsäure entsteht bei der trockenen Destillation der Moringerbsäure freilich auch Phenyloxydhydrat, sonst hat aber ein Zusammenhang zwischen den beiden Körpern durch Umwandlung des einen in den andern noch nicht bestimmt nachgewiesen werden können.

Die Entstehung der Brenzsäure aus der Moringerbsäure beruht auf einem einfachen Zerfallen derselben in Kohlensäure und Brenzsäure, oder gleichzeitiger Bildung von Wasser und Abscheidung von Kohlenstoff, je nachdem man für die Moringerbsäure die eine oder die andere Formel nimmt:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Moringerbsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Brenzsäure}} + 2CO_2$$

$$\underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure.}} = C_{12}H_6O_4 + 2CO_2 + 4C + 2HO$$

Die Brenzmoringerbsäure krystallisirt im rhombischen System; die Krystalle erscheinen als rectanguläre Säulen mit gerade aufgesetzter Zuschärfung, die schmalen Seitenflächen der Säule mit horinzontalen Streifen.

Sie schmilzt bei 100°; schon bei 130° fängt sie an zu verdampfen; siedet bei 240° bis 250° lebhaft, und bildet farblose Dämpfe, die sich beim Destilliren zu einer später erstarrenden Flüssigkeit verdichten. Sie löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber schwer in Aether. Die wässerige Lösung reagirt kaum sauer, schmeckt bitterlich.

Die Lösung der Brenzmoringerbsäure absorbirt auf Zusatz von Basen: Kali, Ammoniak, Baryt, Kalk u. s. w., den Sauerstoff der Luft sehr rasch, wobei sie zuerst grün, dann schnell braun und zuletzt schwarz wird; sie verhält sich demnach ähnlich wie die Pyrogallussäure, und kann wie diese zu eudiometrischen Versuchen dienen. Dem Verhalten der Alkalien gleich ist das der kohlensauren Alkalien.

Eisenoxydullösungen werden durch Brenzmoringerbsäure nicht verändert; Eisenoxyd-Oxydullösungen und Eisenoydlösungen damit versetzt, werden dunkelgrün gefärbt, welche Farbe durch Zusatz von Ammoniak, Baryt und dergl. schön roth wird. Eine Flüssigkeit, die eine durch Schwefelcyankalium kaum noch nachzuweisende Spur von Eisenoxyd enthält, giebt, mit Weinsäure und etwas Ammoniak, dann mit Brenzsäure versetzt, noch eine deutliche, violette Färbung, welche durch Zusatz von Essigsäure grün, auf Ammoniakzusatz jedoch sogleich wieder violett wird.

Vermischt man eine verdünnte wässerige Lösung der Brenzgerbsäure mit einer Spur Eisenchlorid, so zeigt sich bei Zusatz von Wasser, welches selbst äufserst geringe Spuren von Alkalien oder alkalischen Erden enthält, nach wenigen Augenblicken eine intensiv blaue Färbung. Diese Reaction ist viel empfindlicher als die ähnliche der Gallussäure.

Die Säure reducirt in wässeriger Lösung rasch salpetersaures Silberoxyd, Gold- oder Platinchlorid; in der Siedhitze reducirt sie auch eine mit Kali versetzte Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd. Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali oder Kalk giebt sie einen schwarzen Niederschlag, wobei die darüber stehende Flüssigkeit ebenfalls schwarz erscheint; ähnliches Verhalten zeigt das

saure chromsaure Kali. Schweflige Säure verändert die Lösung der Brenzmoringerbsäure nicht (Unterschied von Hydrochinon). Wird Eichenholz, mit der Säurelösung getränkt, in Salzsäure getaucht und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so zeigt sich eine um so schwächere Färbung, je reiner die Säure war; bei chemisch-reiner Säure würde wahrscheinlich gar keine Färbung eintreten.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Brenzsäure in Oxalsäure verwandelt, die vielleicht durch eine Spur einer Nitroverbindung gelblich gefärbt ist; bis jetzt ist eine Nitroverbindung der Säure nicht dargestellt worden.

Beim Destilliren von Brenzmoringerbsäure mit überschüssigen Alkalien der verschiedensten Art wird eine in Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten, welche unveränderte Brenzsäure, aber keinen Kohlenwasserstoff enthält.

Die wässerige Lösung der Säure fällt nicht eine Lösung von Chininsalz oder von weinsaurem Antimonoxyd-Kali; mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von brenzmoringerbsaurem Bleioxyd $= 2PbO \cdot C_{12}H_4O_2$.

3) Durch concentrirte Salpetersäure wird die Moringerbsäure oxydirt; die rothbraune Lösung im Wasserbade verdampft, giebt Oxypikrinsäure.

4) Durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird die Säure, unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure, vollständig zerstört.

5) Bleihyperoxyd oxydirt beim Kochen die wässerige Lösung der Moringerbsäure; die farblose Flüssigkeit enthält nur Spuren von Blei, in dem Niederschlage ist die Bleiverbindung eines humusartigen Körpers enthalten.

Beim Zusammenreiben von Bleihyperoxyd und trockener Säure entzündet sich die Masse, und verbrennt unter Funkensprühen.

6) Mit chlorsaurem Kali zusammengerieben, detonirt die Säure heftig.

7) Aus der wässerigen Lösung der Säure setzen sich durch Einwirkung von Chlor braune, harzähnliche Producte ab.

8) Chromsäure zersetzt die Säure ganz leicht und vollständig.

9) Wird die Moringerbsäure in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure gebracht, so bilden sich harzartige Producte. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird neben braunem Harz Oxalsäure erhalten.

10) Concentrirte Schwefelsäure löst die Moringerbsäure zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf; wird diese Lösung so vorsichtig mit Wasser zersetzt, dass sich die Flüssigkeit nicht erhitzt, so fällt die Säure gröfstentheils unverändert nieder. Beim Erwärmen der concentrirten sauren Lösung erfolgt Zersetzung unter Bildung von schwefliger Säure. Bleibt dagegen die Lösung in concentrirter Schwefelsäure einige Tage stehen, so setzt sich eine ziegelrothe, krümelige Masse ab, unreine Rufimorinsäure. Zur Reinigung wird die rothe Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, in wenig siedendem Alkohol gelöst, darauf die Lösung abgedampft und in ihr fünfzigfaches Volum kaltes Wasser gegossen. Bei kleinen Mengen erhält man einen voluminösen, flockigen, rothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier abgepresst, und dann bei niederer Temperatur getrocknet werden muss. Beim

Arbeiten mit gröfseren Mengen backt der Niederschlag leicht zu einer schwarzbraunen, zähen Masse zusammen, die nach dem Trocknen metallischglänzend grün ist, aber einen rothen Strich giebt.

Die Zusammensetzung der Rufimorinsäure ist (nach Wagner) $C_{14}H_7O_8$. Sie verliert kein Wasser, indem sie sich mit Basen verbindet.

Die Entstehung der Rufimorinsäure aus der Moringerbsäure ist nach den von dem Entdecker diesen beiden Verbindungen gegebenen Formeln, für die erstere $C_{14}H_7O_8$, für die Gerbsäure $C_{18}H_8O_{10}$ oder $C_{14}H_6O_8$, nicht erklärt; den unmittelbaren Resultaten der Elementaranalyse nach haben beide wohl die gleiche Zusammensetzung; die Moringerbsäure gab im Mittel aus 4 Analysen 55,0 Kohlenstoff und 4,3 bis 4,6 Wasserstoff; die Rufimorinsäure gab 54,4 Kohlenstoff und 4,4 Wasserstoff; die Differenz hier ist nicht gröfser, als sie bei solchen schwierig zu reinigenden Substanzen vorkommt. Für die gleiche Zusammensetzung beider spricht auch der Umstand, dass die Rufimorinsäure wieder in Moringerbsäure übergehen kann.

Auch die Carminsäure[1]) von Warren de la Rue hat die gleiche Zusammensetzung (gefunden wurde im Mittel 54,1 Kohlenstoff, 4,6 Wasserstoff) wie die genannten Säuren; dabei ist sie aber in ihren Eigenschaften der Rufimorinsäure so vollkommen ähnlich, dass Wagner beide für identisch hält, eine Thatsache, die, wenn richtig, für die Technik von Bedeutung werden könnte, sobald es gelingt die Moringerbsäure in einheimischen Pflanzen aufzufinden, indem dann die Cochenille uns entbehrlich würde.

Die Rufimorinsäure ist getrocknet dunkelroth, fein zerrieben schön roth; löst sich weniger leicht in Wasser, als in Alkohol, sehr wenig in Aether; diese Lösungen reagiren schwach sauer. Durch Zusatz einer äufserst geringen Menge von Ammoniak wird sie in Wasser leicht löslich (eine geringe Spur Ammoniak ist wahrscheinlich die Ursache der leichten Löslichkeit der Carminsäure, Wagner).

Die Rufimorinsäure ist ferner in Salzsäure ohne Zersetzung löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; aus dieser Lösung fällt Wasser nur einen Theil der Säure.

Bei einer Temperatur von 130° verändert die Säure sich noch nicht; stärker erhitzt, entwickeln sich Dämpfe, die beim Erkalten krystallinisch werden, und die Reaction der Brenzmoringerbsäure zeigen.

Chlor zersetzt die Säure in wässeriger Lösung; es werden braune Flocken abgeschieden.

Kochende Salpetersäure zersetzt die Säure leicht; aus der gelben Lösung scheidet sich beim Verdampfen Oxalsäure und eine Nitrosäure, ab, die nach ihren Reactionen von der Nitrophenissäure verschieden, aber weiter nicht untersucht ist.

Durch Kochen mit fixen Alkalien oder Barytwasser wird die Rufimorinsäure schnell zersetzt; die zuerst rothe Lösung wird bald dunkelgelb; durch Essigsäure neutralisirt, giebt sie mit Leim, mit Eisenchlorid und mit ammoniakhaltigem weinsauren Eisenoxyd die Reactionen der Moringerbsäure. Diese Ueberführung der Rufimorinsäure durch Einwirkung von Alkalien in Moringerbsäure, und der letztere durch

[1]) Annal. der Chemie und Pharm., Bd. LXIV, S. 1.

Einwirkung von Schwefelsäure in die erstere zeigt, dass eine einfache Beziehung in der Zusammensetzung beider Säuren stattfinden muss; beide haben entweder gleiche Zusammensetzung oder unterscheiden sich dadurch, dass die eine die Elemente von 1 At. Wasser mehr enthält; hierüber müssen noch weitere Untersuchungen der Säuren und ihrer Salze entscheiden.

Die Rufimorinsäure löst sich bei Zusatz wässeriger Alkalien leicht und mit prachtvoll rother Farbe in Wasser; eine Lösung der Säure in Alkohol giebt mit einer alkoholischen Kalilösung einen dunkelrothen, zähen Niederschlag.

Eine wässerige Lösung der Säure mit einer Spur Ammoniak versetzt, fällt neutrales essigsaures Bleioxyd dunkelroth, salpetersaures Bleioxyd kirschroth, salpetersaures Quecksilberoxydul braunroth, salpetersaures Quecksilberoxyd röthlich, essigsaures Kupferoxyd braunroth. Eisenchlorid wird dunkelbraun gefärbt, es bildet sich aber kein Niederschlag; schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Silberoxyd werden nicht gefällt; Alaun, Chlorbaryum und Zinnchlorür erst bei Zusatz von mehr Ammoniak.

Reines rufimorinsaures Bleioxyd wird erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd; der mit Alkohol ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag ist $2PbO . C_{16}H_7O_8$. Das Salz ist krystallinisch, dunkelscharlachroth, in Wasser und Alkohol unlöslich; wird durch Essigsäure mit gelbrother, durch Kali mit carminrother Farbe gelöst; Ammoniak färbt dasselbe gelbgrün, ohne es zu lösen.

Rufimorinsaures Kupferoxyd: $3CuO . 2C_{14}H_7O_8$, wird erhalten durch Fällen der Säure mit neutralem essigsauren Kupferoxyd. Der rothbraune Niederschlag giebt nach dem Trocknen ein dunkelrothes Pulver.

11) Concentrirte Salzsäure zersetzt die Lösung der Moringerbsäure beim Kochen vollständig; dabei bildet sich ein humusartiger Körper, und es entwickelt sich ein Geruch nach Phenyloxydhydrat. — Verdünnte Salzsäure löst die Gerbsäure im Kochen mit rother Farbe, und nach einigen Tagen scheidet sich ein ziegelrother Körper, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure aus.

12) Die Moringerbsäure löst sich leicht in reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung wird an der Luft schnell braunschwarz.

13) Die Säure zersetzt Cyankalium, Ferro- und Ferridcyankalium beim Kochen unter Entwickelung von Cyanwasserstoff.

14) Die wässerige Lösung der Säure reducirt in der Kälte das Goldchlorid; bei Zusatz von Kali auch Quecksilberchlorid, in der Siedhitze das essigsaure Kupferoxyd zu Oxydul; sowie auch das kohlensaure Silberoxyd in der Kälte, das salpetersaure Silberoxyd aber erst auf Zusatz von Ammoniak und beim Kochen.

Die wässerige Lösung der Moringerbsäure wird durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Salzsäure nicht gefällt; mit Borsäure in siedendem Wasser gelöst, scheidet sich beim Erkalten eine gallertartige, aus feinen, gelben Blättchen bestehende Masse ab.

Fe.

Moringerbsaure Salze. Die Moringerbsäure ist eine schwache Säure; sie verbindet sich direct mit den reinen Alkalien, zersetzt die kohlensauren Verbindungen der Alkalien und Erden nur bei Siedhitze; die moringerbsauren Alkalien sind bis jetzt nicht im festen Zustande dargestellt; ihre Lösungen sind dunkelgelb, färben sich an der Luft aber schnell braun oder braunschwarz. Die Moringerbsäure fällt schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd mit grünschwarzer Farbe; der Niederschlag löst sich mit gelbbrauner Farbe in Essigsäure. Aus der wässerigen Lösung von Moringerbsäure fällt durch weinsaures Antimonoxyd-Kali gelbbraunes moringerbsaures Antimonoxyd, während die gelbliche Flüssigkeit eine Verbindung der Gerbsäure mit saurem weinsauren Kali enthält.

Die Moringerbsäure fällt das essigsaure Bleioxyd in der Kälte; der gelbe Niederschlag, von der Farbe des chromsauren Bleioxyds, löst sich in siedendem Wasser, und krystallisirt aus der Lösung in citronengelben Nadeln.

Die Moringerbsäure fällt Alaunlösung für sich nicht, auf Zusatz von kohlensaurem Kali bildet sich ein citronengelber Lack; sie wird durch Chininsalze vollständig gefällt; mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen gelbbraunen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben flockigen, in Zinnchlorür einen röthlichgelben Niederschlag.

Die Moringerbsäure fällt Eisenoxyduloxydsalze mit grünlicher Farbe wie einige andere Gerbsäuren; dadurch, dass sie Brechweinsteinlösung fällt, unterscheidet sie sich aber von der Gerbsäure, welche im Kinogummi, im Catechu und im Kaffee sich findet; besonders charakteristisch ist die Löslichkeit des Bleisalzes in siedendem Wasser.

Moringerbsaures Bleioxyd: a) $4\,PbO\,.\,3\,C_{18}H_7O_9$. Um das krystallinische Bleisalz zu erhalten, fällt man essigsaures Bleioxyd mit der Gerbsäure, und löst den Niederschlag in kochendem Wasser, woraus er sich dann in citronengelben Krystallen ausscheidet; oder man kocht Bleioxydhydrat mit Moringerbsäure in wässeriger Lösung, und filtrirt die siedende Flüssigkeit vom Rückstand ab. Die zurükbleibende Flüssigkeit ist im letzten Falle braun, wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theils der Gerbsäure.

Aus der wässerigen Lösung von moringerbsaurem Bleioxyd scheiden sich bei längerem Stehen, nachdem die Krystalle sich abgesetzt haben, voluminöse, gelbe, nicht krystallinische Flocken von nicht constanter Zusammensetzung ab; ist die Lösung des krystallinischen Bleisalzes in Wasser sehr lange gekocht, so scheidet sich beim Erkalten zuweilen alles oder fast alles Salz in solchen Flocken ab.

b) $2\,PbO\,.\,C_{18}H_5O_7$ (?). Wird eine Lösung von Moringerbsäure mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, so erhält man nach dem Trocknen ein gelbes, dem Chromblei ähnliches, fast unlösliches, nicht krystallinisches Pulver.

Moringerbsaures Chinin: $C_{38}H_{22}N_2O_4\,.\,2\,C_{18}H_8O_{10}$. Eine Lösung von moringerbsaurem Kalk wird durch gelöstes Chlorwasserstoff-Chinin gefällt; der Niederschlag ist gelb, nicht krystallinisch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol.

Moringerbsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 + 3\,C_{18}H_5O_7$ (?). Eisenchlorid mit nicht überschüssiger Moringerbsäure gefällt, giebt einen

schwarzgrünen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet von graugrüner Farbe ist.

Moringerbsaurer Kalk: $CaO . 2 C_{18} H_6 O_8 + HO$. Wird eine wässerige Lösung von Moringerbsäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk gekocht, so scheiden sich aus dem siedendheifsen Filtrat nach mehreren Stunden gelbbraune Flocken ab; diese werden in Alkohol gelöst, und ihre alkoholische Lösung in eine gröfsere Menge kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Kalksalz in gelben, mikroskopischen Krystallen abscheidet. Dieses Salz hat genau dieselben Eigenschaften und Farbe, und verhält sich gegen die meisten Reagentien wie der morinsaure Kalk, welcher im Gelbholz sich findet; beide unterscheiden sich nur durch ihre Reaction gegen Eisenchlorid, welches den morinsauren Kalk granatroth, den moringerbsauren schwärzlich grün fällt.

Fe.

Morinsäure. Morin [1]). Der von Chevreul entdeckte Farbstoff des Gelbholzes (von *Morus tinctoria Jacq.*), schon unter »Gelbholz« (Bd. III, S. 430) erwähnt, ist zuletzt von Wagner in reinem Zustande dargestellt, genauer als früher untersucht und als eine schwache Säure erkannt worden.

Die Analysen der Morinsäure passen auf mehrere Formeln, und da nur wenige Verbindungen der Säure dargestellt sind, so geben uns diese bis jetzt auch noch keinen sicheren Anhaltspunkt zur Feststellung des Aequivalentgewichtes. Bei der Analyse der freien Morinsäure fand Wagner 55,2 Kohlenstoff und 4,1 Wasserstoff; Chevreul 56,1 Kohlenstoff und 4,2 Wasserstoff. Diese Zahlen (fast dieselben wie sie die Analyse der Moringerbsäure ergeben hat) passen auf die Formel: $C_{18} H_8 O_{10}$ (55,1 Kohlenstoff und 4,0 Wasserstoff), wie auch auf $C_{28} H_{12} O_{15}$ (56,0 Kohlenstoff; 4,0 Wasserstoff). Nach den wenigen und unvollständig untersuchten Verbindungen muss man eher die erstere Zusammensetzung annehmen, und zwar vielleicht als rationelle Formel $2 HO . C_{18} H_6 O_8$ (Wagner).

Die Morinsäure findet sich neben der Moringerbsäure im Gelbholz; ob die erstere zu der letzten in einer ähnlichen Beziehung steht, wie Gallussäure zur Gallusgerbsäure, ist noch nicht erwiesen.

Um Morinsäure rein darzustellen, wird Gelbholz wiederholt mit Wasser ausgekocht; die Abkochungen werden bis auf 1 Liter von 1 Kilogramm Holz concentrirt. Nach 1- bis 2tägigem Stehen scheidet sich eine gelbliche oder röthlichgelbe, krystallinische Substanz aus (Chevreul's Morin), welche eine Verbindung von Morinsäure mit Kalk enthält. Dieser Absatz wird zwischen Papier abgepresst, in Alkohol gelöst, und die geistige Lösung sogleich in ihr 8- bis 10faches Volum Wasser gegossen; dabei scheidet sich der morinsaure Kalk, jedoch noch nicht ganz rein, in gelbbraunen Flocken aus. Um sie ganz rein zu erhalten, werden sie noch 3 bis 4 Mal auf ähnliche Weise in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält so zuletzt ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, welches mit der 15- bis 20fachen Menge 75procentigem Weingeist, unter Zusatz von Oxalsäure (15 Säure auf 100 Kalksalz), gekocht wird. Die Lösung wird siedend filtrirt, das Filtrat mit der 100fachen Menge Wasser gemengt, der Niederschlag dann nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, worauf sich jetzt reine

[1]) Journ. für prakt. Chem., Bd. LI, S. 84; Pharm. Centralblatt für 1851, S. 33.

Morinsäure abscheidet, welche bei Luftabschluss bei 100° getrocknet wird.

Die reine Morinsäure ist ein krystallinisches, weifses, an der Luft leicht gelb werdendes Pulver; sie schmeckt schwach bitterlich, aber nicht zusammenziehend. Sie löst sich schwierig in Wasser, bei 20° nur in 4000 Theilen, selbst bei 100° nur in 1060 Theilen; die Lösung ist farblos. In Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, die Lösungen reagiren schwach sauer, und sind, warm concentrirt, gelblich. Die gelöste Morinsäure fällt nicht die Leimlösung, färbt aber die thierische Haut gelb.

In Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure löst sich die Morinsäure zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Sättigen mit reinem oder kohlensaurem Kali gelb wird.

Die reine Morinsäure absorbirt für sich den Sauerstoff nicht; an der Luft färbt sie sich aber gelb durch Einwirkung des atmosphärischen Ammoniaks; in Berührung mit starken Basen oxydirt sie sich schnell, wobei sich die Lösung braun und zuletzt schwarz färbt, aus welcher Lösung Säuren einen braunen, humusartigen Körper fällen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure bildet die Morinsäure eine Nitrosäure, welche sich wie Oxypikrinsäure verhält, mit Baryt und schwefelsaurem Eisenoxydul farblose Lösungen giebt, und mit Kali ein beim Erhitzen heftig detonirendes Salz bildet; Will und Böttger haben auch schon Oxypikrinsäure durch Behandeln von Gelbholzextract mit Salpetersäure dargestellt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morin mit dunkelgelbbrauner Farbe, wobei sich ein Geruch nach Castoreum zeigt; Wasser fällt, wie es scheint, unveränderte Morinsäure. Mit Schwefelsäure erwärmt, wird das Morin unter Entwickelung von schwefliger Säure und Phenyloxydhydrat zerlegt.

Wird schwefligsaures oder essigsaures Kupferoxyd mit einer Lösung von Morinsäure, bei Zusatz von wenig Kali, zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Kupferoxydul aus.

Aus salpetersaurem Silberoxyd wird dadurch nach Zusatz von Ammoniak sogleich metallisches Silber abgeschieden.

In der Hitze wird die Morinsäure zersetzt, bei 180° entweicht nur etwas Wasser; vorsichtig auf 250° erhitzt, zeigt sie sich noch wenig verändert; bei 300° wird sie aber schwarz, es geht Kohlensäure und Phenyloxydhydrat (Spirol) fort, zugleich destillirt ein gelbes Oel über, aus welchem in der Vorlage krystallinische Körner sich absetzen, die in Wasser leicht löslich sind (wahrscheinlich Brenzmoringerbsäure). *Fe.*

Morinsaure Salze. Die Morinsäure ist eine schwache Säure, bis jetzt sind nur wenige Verbindungen derselben dargestellt. Verbindungen von Morinsäure mit den Alkalien sind nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Die reinen wie die kohlensauren Alkalien lösen die Morinsäure mit tief gelber Farbe; diese Lösung wird an der Luft schnell braun und schwarz durch Oxydation der Morinsäure. Die gelbe, nicht oxydirte Lösung der morinsauren Alkalien entfärbt sich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure oder Oxalsäure. Selbst gelöster kohlensaurer Kalk färbt die Morinsäure stark gelb. Die farblose Lösung der Morinsäure

oder ein damit getränktes Papier ist daher ein sehr empfindliches Reagens auf reine und kohlensaure Alkalien, besonders auf Ammoniak; man kann dadurch die Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Kalk im Brunnenwasser erkennen.

Die Morinsäure fällt eine Lösung von Alaun bei Zusatz von Ammoniak gelb; in alkoholischer Lösung giebt sie mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, dessen Bleigehalt aber nicht constant ist; Eisenchlorid schlägt aus der wässerigen Lösung der Morinsäure eine granatrothe Verbindung nieder, die bei Gegenwart von Moringerbsäure sogleich eine schwärzlichgrüne Färbung zeigt, wodurch eine geringe Menge beigemengter Moringerbsäure leicht entdeckt wird. Schwefelsaures Eisenoxydul giebt mit Morinsäure einen olivengrünen, Zinnchlorür einen citronengelben Niederschlag.

Morinsaurer Baryt: $3(BaO . C_{18}H_6O_8) + HO . C_{18}H_6O_8 + 2HO$. Die Morinsäure wird mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt gekocht, und die Lösung abgedampft, wobei der morinsaure Baryt sich als röthlich braunes Pulver abscheidet.

Morinsaurer Kalk: $CaO . C_{18}H_6O_8 + HO . C_{18}H_6O_8 + 2HO$. Diese Verbindung scheidet sich aus der Abkochung von Gelbholz krystallinisch ab; sie verliert, bis 100° erhitzt, 2 Aeq. Wasser.

Weitere Untersuchungen müssen namentlich auch über die Zusammensetzung dieser Verbindungen entscheiden. *Fe.*

Moroxit. Ein besonders bei Arendal (Norwegen) vorkommender, grünlich blauer bis bläulich grüner Apatit. *Th. S.*

Moroxylsäure, syn. mit **Maulbeerholzsäure**.

Morphetin s. **Morphin**.

Morphin, *Morphium, morphine*. — Organische Salzbase, 1805 von Sertürner im Opium entdeckt, dessen wichtigsten Bestandtheil sie ausmacht.

Formel: $C_{34}H_{19}NO_6$ bei 100° (Laurent); krystallisirt: $C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO$. Zeichen: $\overset{+}{M}$.

Das Morphin war als »*Magisterium Opii*« schon im 17. Jahrhundert im unreinen Zustande bekannt; Decrosne beschrieb es 1803 als Opiumsalz, ohne seine basische Natur zu erkennen; Seguin bezeichnete es 1804 als eine neue »*matière vegeto-animale toute particulière*,« aber ebenfalls ohne Hervorhebung seiner basischen Eigenschaften, welche erst 1817 von Sertürner nachgeewiesen wurden. Er fällte das Morphin aus dem wässerigen oder essigsauren Auszug des Opiums mittelst Ammoniak und reinigte es mit Alkohol, ein Verfahren, welches im Wesentlichen den jetzt befolgten Methoden noch zu Grunde liegt. Die wichtigsten dieser Methoden sind folgende:

1. Methode von Merck[1]). — Man erschöpft zerkleinertes Opium wiederholt mit kaltem Wasser, verdampft sämmtliche Auszüge in gelinder Wärme zum Syrup und vermischt diesen, noch warm, mit einem Ueberschuss von gepulvertem kohlensauren Natron, so lange sich

[1]) Geiger's Pharm. Aufl. V. 1188.

noch Ammoniak entwickelt; nach 24 Stunden wird der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich dieses nicht mehr stark färbt, sodann nach dem Trocknen mit kaltem Weingeist von 0,85 specif. Gew.; der nochmals getrocknete Niederschlag wird nun in der Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, unter Vermeidung eines grofsen Ueberschusses der letzteren und aus der durch Thierkohle entfärbten Auflösung das Morphin mittelst Ammoniak gefällt; durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist erhält man es vollkommen rein.

2. Methode von Gregory (Robertson, Robiquet, VI. Auflage der preufsischen Pharmacopoe). — Man macerirt Opium mit bis auf 38° C. erwärmtem Wasser, bis zur Erschöpfung, verdampft die Auszüge unter Zusatz von so viel gepulvertem Marmor, dass alle Säure neutralisirt ist, bis zur Syrupdicke, fügt einen Ueberschuss von eisenfreiem Chlorcalcium zu, kocht einige Minuten und verdünnt mit einer geeigneten Menge Wasser, wobei sich viel harzartige Materie abscheidet, die man durch Filtriren trennt. Die klare Flüssigkeit wird nun von Neuem unter Zusatz von etwas Marmor verdampft, vom abgesetzten meconsauren Kalk befreit, und zur Syrupsconsistenz gebracht, wo die ganze Masse nach einigen Tagen zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Man presst die Krystalle scharf aus, um die schwarze Mutterlauge abzusondern, löst sie in lauwarmem Wasser, filtrirt und verdampft, unter Zusatz von etwas Chlorcalcium wieder zur Krystallisation, wo alles salzsaure Morphin anschiefst. Das ausgepresste Salz wird nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, um die färbenden Materien in Lösung zu halten, und zur Krystallisation verdunstet. Zur völligen Reinigung löst man die scharf ausgepressten Krystalle wiederholt in kochendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle. Aus der Auflösung wird das Morphin durch Ammoniak gefällt. — Die von der neusten preufsischen Pharmacopoe vorgeschriebene Methode ist im Wesentlichen die von Gregory: Sie lässt zwei Pfund zerschnittenes Opium zuerst mit der dreifachen, dann noch zwei bis dreimal mit der doppelten Gewichtsmenge kalten Wassers erschöpfen und alle erhaltenen Flüssigkeiten bei 65° — 75° C. im Dampfbade, unter Zusatz von drei Unzen gepulvertem Marmor zur Extractdicke verdampfen. Die erkaltete Masse wird in sechs Pfund Wasser gelöst, filtrirt, auf anderthalb Pfund verdampft und der noch warmen Flüssigkeit eine Auflösung von anderthalb Unzen Chlorcalcium in drei Unzen Wasser nebst zwei Drachmen Salzsäure zugefügt. Nach 14tägigem Stehen presst man die krystallinische Masse stark zwischen Leinen, und wiederholt dies mehrmals unter Anrühren mit wenig Wasser. Das ausgepresste Salz wird in heifsem Wasser gelöst, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und die gepressten Krystalle, unter Zusatz von drei Unzen reiner Knochenkohle, in drei Pfund höchst rectificirtem Weingeist gelöst. Aus dem entfärbten Filtrat fällt man das Morphin durch Ammoniak in geringem Ueberschuss.

3. Methode von Wittstock (frühere Auflagen der preufsischen Pharmacopoe). — Man erschöpft Opium mit einem Gemisch von 32 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure, versetzt die Auszüge mit dem vierfachen Gewicht (des Opiums) an Kochsalz und vermischt die abgelagerte und klar abgegossene Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird, nach dem Trocknen, in heifsem Weingeist gelöst, letzterer von dem Filtrat abdestillirt, und das auskrystallisirte, mit etwas kaltem Weingeist gewaschene

Morphin aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das gereinigte salzsaure Salz zerlegt man in seiner heifsen, wässerigen Lösung mit Ammoniak.

4. Methode von Thiboumery und Mohr. — Sie beruht auf der Löslichkeit des Morphins in überschüssigem Kalk und seiner Fällbarkeit durch Salmiak. Man erschöpft das Opium durch dreimaliges Kochen mit 3 Thln. Wasser, presst stark aus, verdampft sämmtliche Flüssigkeiten und giefst sie allmälig in kochende Kalkmilch (auf 4 Thle. Opium 1 Thl. gebrannter Kalk und 6 — 8 Thle. Wasser). Nach kurzem Kochen colirt man durch Leinwand, presst aus und behandelt den Kalkkuchen noch zweimal mit heifsem Wasser. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden nun bei gelindem Feuer eingedampft, bis sie etwa noch das Doppelte vom angewandten Opium betragen, nach dem Filtriren zum Kochen erhitzt und mit einer hinreichenden Menge Salmiak versetzt, wo sich ein gelber Niederschlag von (narcotinfreiem) Morphin abscheidet, der beim Erkalten zunimmt und in krystallinisch körnigen Massen sich vereinigt. Das ausgewaschene Morphin wird in Salzsäure gelöst, krystallisirt, ausgepresst, mit Kohle entfärbt und nochmals krystallisirt. — Nach Wittstein werden 20 Thle. Smyrnaer Opium dreimal mit je 60 Thln. Wasser eine halbe Stunde lang, oder bis zum Zergehen der Opiumscheiben gekocht, colirt und ausgepresst. Die vereinigten Auszüge werden auf die Hälfte verdunstet und in eine aus 40 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalkhydrat bereitete kochende Kalkmilch gegossen, damit $1/4$ Stunde gekocht, colirt und gepresst. Der Rest wird noch zweimal mit je 50 Thln. Wasser ausgewaschen, sämmtliche kalkhaltige Flüssigkeiten auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und nun der heifsen Flüssigkeit 2 Thle. Salmiak zugesetzt. Nach 8tägigem Stehen verdampft man die überstehende Lauge zur Hälfte und lässt wieder 8 Tage stehen. Beide gesammelte Niederschläge werden mit kaltem Wasser abgewaschen, in verdünnter heifser Salzsäure gelöst und zur Krystallisation verdampft. Das salzsaure Morphin reinigt man durch Auspressen und Behandlung mit Thierkohle.

Gutes Smyrnaer Opium enthält 10 — 15 Proc. Morphin; über die Prüfung des Opiums auf den Gehalt an dieser Base s. d. Art. Opium.

Das Morphin krystallisirt aus seiner weingeistigen Auflösung in weifsen, glänzenden, durchsichtigen, rectangulären Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft, oder mit 2 Flächen zugeschärft sind; bisweilen schiefst es auch in Octaëdern an. Morphinsalze zeigen, mit Ammoniak versetzt, unter dem Mikroskop rhomboëdrische Krystalle (Anderson). Es ist luftbeständig, geruchlos und von anhaltendem, stark bitterem Geschmack. Beim Erwärmen wird das krystallisirte Morphin trüb und undurchsichtig, in höherer Temperatur schmilzt es, unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, zersetzt sich sodann und verbrennt an der Luft wie ein Harz mit heller Flamme.

Das Morphin ist kaum in kaltem und nur wenig in heifsem Wasser auflöslich; von ersterem bedarf es etwa 1000, von letzterem 500 Thle.; dagegen löst es sich schon in 40 Thln. kaltem und in 24 — 30 Thln. heifsem, wasserfreiem Alkohol, in 13 Thln. heifsem Alkohol von 0,82 specif. Gew. und in 20 Thln. kaltem von derselben Stärke (Duflos). Im Aether ist es unauflöslich. Fette und flüchtige Oele, sowie geschmolzener Kampfer nehmen es leicht auf. In Kali, Natron, Ammoniak und selbst in Kalk-

wasser ist das Morphin auflöslich; 1 Thl. Morphin bedarf 117 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 0,97 specif. Gew. (Duflos). — Auf den thierischen Organismus wirkt das Morphin als energisches Gift.

Verwandlungen des Morphins. 1. Durch Alkalien. — Nach Versuchen von Wertheim[1]) liefert das Morphin, mit überschüssigem Kalihydrat auf 200° erhitzt, ein Destillat, worin Methylamin, C_2H_5N, enthalten ist.

2. Durch Schwefelsäure. — Sulfomorphid. — Verdampft man, nach Arppe[2]), schwefelsaures Morphin mit wenig verdünnter Schwefelsäure zur Trockne, erhitzt nun auf 150° bis 160° und kocht die braune Masse mit Wasser, so scheidet sich aus dem heifsen Filtrat ein weifser Körper in amorphen, käsigen Flocken ab. An der Luft wird derselbe nach und nach grünlich, in Wasser ist er nur wenig löslich, in Aether und Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung wird beim Kochen smaragdgrün. In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist er leicht und ohne Veränderung löslich; concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen denselben unter Abscheidung brauner Producte. Kali oder Ammoniak erzeugen in der sauren Auflösung reichliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak lösliche Niederschläge, die an der Luft in kurzer Zeit dunkelgrün werden. Aus der salzauren Auflösung wird durch Barytsalze nur ein Theil der Schwefelsäure gefällt, der andere erst nach der Zersetzung durch Chlor. Morphin lässt sich nicht wieder daraus abscheiden. Arppe stellte nach seiner Analyse für diesen Körper die Formel $4(C_{35}H_{20}NO_6) + 5SO_3$ auf; Laurent und Gerhardt[3]) betrachten ihn, wohl richtiger, als neutrales schwefelsaures Morphin minus 2 Aeq. Wasser $= C_{34}H_{18}NO_5 . SO_3$, also als der Reihe der Amide und Anilide angehörig, woher der von ihnen vorgeschlagene Name »Sulfomorphid.«

3. Durch Bleisuperoxyd. — Morphetin. — Kocht man, nach E. Marchand[4]), schwefelsaures Morphin mit Bleisuperoxyd, unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, bis das Filtrat nicht mehr durch Ammoniak oder Kali gefällt wird, und verdampft dann die — mittelst kohlensaurem Bleioxyd von der Schwefelsäure und mittelst Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreite — Flüssigkeit zur Trockne, so erhält man ein braunes, amorphes, schwach bitteres Zersetzungsproduct, welches von E. Marchand Morphetin genannt worden ist. Es löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, in starkem Alkohol nur wenig; die wässerige Lösung röthet Lackmus, fällt Bleiessig nicht und wird durch Alkalien dunkler, durch Säuren blasser gelb. Bei anhaltender Behandlung mit Bleisuperoxyd geht das Morphetin in einen gelben, zerfliefslichen sauren Körper über.

4. Durch Salpetersäure. — Concentrirte Salpetersäure erzeugt mit Morphin eine zuerst orangerothe, später in Gelb übergehende Färbung, ähnlich wie bei Brucin. Nach der Angabe von Anderson[5]) entsteht hierbei aus dem Morphin, wie auch aus mehreren andern orga-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 310.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 96.

[3]) Annal. de Chem. et de Phy. [3] T. 24, p. 112 und Annal. der Chemie und Pharm. Bd. 68, S. 358.

[4]) Berzel. Jahresber. Bd. 25, S. 508.

[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 75, S. 80.

nischen Basen (Codein, Narcotin, Strychnin) ein saurer, gelber Körper, der, mit Kali gekocht, in flüchtige organische Basen von noch nicht ermittelter Constitution übergeht.

5. Durch Chlor und Jod. — Behandelt man in Wasser vertheiltes Morphin mit Chlor, so färbt es sich zuerst orange, dann hellroth und löst sich hierauf völlig auf; bei erneutem Einleiten von Chlor wird die Färbung wieder gelb, während sich eine flockige, in Weingeist theilweise lösliche Verbindung ausscheidet. — Reibt man Jod mit Morphin zusammen, so entsteht eine braunrothe, in Wasser und Weingeist lösliche Masse, welche neben jodwasserstoffsaurem Morphin eine braune Verbindung von unbekannter Zusammensetzung enthält. — Eisenchlorid erzeugt mit Morphin eine blaue, leicht vergängliche Färbung. *Wl.*

Morphinsalze. — Die Auflösungen des Morphins reagiren stark alkalisch; Säuren neutralisiren die Base vollständig und bilden damit farblose, häufig schön und regelmäfsig krystallisirbare Salze, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig oder gar nicht löslich sind. Ihr Geschmack ist bitter und ekelerregend; in kleineren Dosen wirken sie narkotisch, in gröfseren selbst tödtlich. Nach Versuchen von Flandin können die für den Menschen so giftigen Morphinsalze mehreren Thieren — wie Hunden, Katzen, Vögeln, Kaninchen und Affen — in beträchtlichen Dosen ohne Gefahr gegeben werden. Aus dem Harn eines Affen, der im Lauf eines Monats mehr als 30 Grm. Morphin genommen hatte, erhielt Flandin 0,100 Grm. dieser Base wieder. — Aetzendes Kali und Ammoniak erzeugen in den Auflösungen der Morphinsalze einen weifsen, pulverigen oder körnig krystallinischen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Kali leicht, in Ammoniak aber nur wenig löst (s. oben). Beim Stehen an der Luft setzen diese Auflösungen das Morphin in dem Verhältniss ab, als die Alkalien Kohlensäure anziehen; auch Kalkhydrat geht mit dem Morphin eine lösliche, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindung ein. Neutrale und doppelt kohlensaure Alkalien geben in Morphinsalzen eine weifse, krystallinische Fällung; bei Gegenwart von Weinsäure entsteht jedoch, nach Oppermann, durch doppelt kohlensaures Natron kein Niederschlag. Goldchlorid erzeugt einen schmutzigbraunen, unter Abscheidung von metallischem Gold sehr bald grün werdenden Niederschlag; Jodtinctur bewirkt eine kermesbraune Fällung; Jodsäure mit freiem oder gebundenem Morphin, selbst in verdünnten Auflösungen, unter Freiwerden von Jod, eine gelbe, orangerothe oder rothbraune Färbung. Eine verdünnte Auflösung eines Morphinsalzes wird durch Chlor orangegelb; Ammoniak macht die Farbe intensiver, Säurezusatz etwas schwächer (André). Salpetersäure bewirkt eine gelbe, beim Erwärmen orangerothe Färbung, auf Zusatz von Zinnchlorür schmutzig gelb werdend. Frisch bereitete Gallustinctur erzeugt in concentrirten Auflösungen von Morphinsalzen einen käsigen Niederschlag. Eine alkoholische Auflösung von Morphin giebt mit Pikrinsäure keine Fällung (G. Kemp.). Eisenchlorid erzeugt mit Morphin oder Morphinsalzen eine schön blaue Färbung, welche auf Zusatz einer freien Säure verschwindet. — Die untersuchten Salze des Morphins sind folgende:

Chlorsaures Morphin krystallisirt in langen dünnen Prismen, die sich beim Erhitzen leicht zersetzen.

Cyanursaures Morphin bildet farblose, schmale, $1/2$ Zoll lange, concentrisch gruppirte Prismen, welche sich beim Umkrystallisiren in eine weifse, amorphe Masse zersetzen. Es enthält stets Krystalle von freier Cyanursäure (Elderhorst[1]).

Essigsaures Morphin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der sauren (am besten weingeistigen und mit Aether geschichteten) Lösung in zarten, büschelförmig vereinten Prismen. Beim raschen Verdampfen bleibt es als ein weifsliches Pulver oder als farbloser Firniss zurück. Dieses Präparat ist das von der preufsischen Pharmacopoe vorgeschriebene officinelle Morphinsalz.

Ferocyanwasserstoffsaures Morphin. Weingeistige Auflösungen von Ferocyanwasserstoffsäure und Morphin liefern beim Stehen leicht zersetzbare Nadeln dieses Salzes. Ferridcyanwasserstoffsaures Morphin entsteht als gelber, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen wässeriger Auflösungen von Ferocyankalium mit salzsaurem Morphin. Ist ebenfalls sehr leicht zersetzbar (Dollfus).

Fluorwasserstoffsaures Morphin krystallisirt, nach Elderhorst, in farblosen, zolllangen, vierseitigen Prismen, welche in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich sind.

Harnsaures Morphin. — Erhitzt man Harnsäure mit Morphin zum Sieden und filtrirt heifs, so krystallisirt dieses Salz in kurzen, bräunlichen, concentrisch gruppirten Prismen, die sich nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen (Elderhorst).

Hippursaures Morphin scheint nicht krystallisirbar zu seyn. Eine Auflösung von Morphin in Hippursäure erstarrt beim Eintrocknen zu einer festen, amorphen, durchsichtigen Masse (Elderhorst).

Jodwasserstoffsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 . HI + 3 HO$ (?). Eine Auflösung von 120 Thln. essigsaurem Morphin giebt, mit 60 Thln. Jodkalium versetzt, dem schwefelsauren Chinin ähnliche, glänzende, vierseitige Säulchen von jodwasserstoffsaurem Morphin. Die obige Formel verlangt 28,8 Proc. Jod, Winkler fand 28,6 Proc.

Meconsaures Morphin ist wahrscheinlich im Opium enthalten. Es ist unkrystallisirbar, leicht in Wasser und in Weingeist löslich und in England als Arzneimittel gebräuchlich.

Morphin-Quecksilberchlorid, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCl . 4 HgCl$. — Die wässerige Auflösung von salzsaurem Morphin giebt mit einer wässerigen Auflösung von Quecksilberchlorid im Ueberschuss einen reichlichen, weifsen, krystallinischen Niederschlag; aus dem Filtrat setzen sich beim Stehen Krystallbüschel derselben Verbindung ab. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether sehr schwer löslich; aus ihrer Auflösung in kalter concentrirter Salzsäure scheidet sie sich beim Verdunsten über Aetzkalk in grofsen, farblosen Krystallen mit glasglänzenden Flächen wieder aus (Hinterberger[2]).

Morphin-Platinchlorid, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCl + PtCl_2$ (Liebig). Eine Auflösung von salzsaurem Morphin giebt mit Platinchlorid einen käseähnlichen, gelben Niederschlag, der in warmem Wasser weich und harzartig wird; er ist in Wasser nicht unbedeutend löslich, und kann

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 77.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 207.

durch gelindes Verdampfen dieser Auflösung in Krystallen erhalten werden.

Phosphorsaures Morphin krystallisirt in ansehnlichen, schiefen rhombischen und ungleich sechsseitigen Säulen oder, bei überschüssiger Säure, in prächtigen Bündeln; verwittert an der Luft. — Phosphorsaures Natron erzeugt in Morphinsalzen einen krystallinischen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

Salpetersaures Morphin bildet sternförmig vereinigte, in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Salzsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCl + 6HO$. — Krystallisirt in feinen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen, die in der Wärme ihren ganzen Wassergehalt (14 Proc.) verlieren. Sie sind in 16 — 20 Thln. kaltem, in ihrem gleichen Gewicht heifsem Wasser und noch leichter in Weingeist löslich.

Schwefelblausaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 . HCyS_2$. — Wasserhelle, glänzende Nadeln, die bei 100° schmelzen (Dollfus).

Schwefelsaures Morphin. a. Neutrales: $C_{34}H_{19}NO_6 . HO . SO_3 + 5HO$ (Liebig, Regnault). Krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln oder Prismen. Die Krystalle enthalten 6 Aeq. Wasser, von welchen 5 Aeq. bei 120° weggehen; an der Luft nimmt das Salz dieses Wasser begierig wieder auf (Liebig). Es löst sich in 2 Thln. Wasser. — b. Saures: Durch Uebersättigen des neutralen Salzes mit Schwefelsäure erhält man ein saures Salz von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Ueberchlorsaures Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 . HO . ClO_7 + 4HO$. — Durch Sättigen von Morphin mit wässeriger Ueberchlorsäure erhält man, nach Bödeker jun.[1]), seideglänzende, büschelförmig verwachsene Krystallnadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, bei 150° schmelzen und dabei 8,39 Proc. Wasser verlieren. Explodirt beim Erhitzen.

Weinsaures Morphin. a. Neutrales: $2C_{34}H_{19}NO_6 . 2HO . C_8H_4O_{10} + 6aq$. Vermischt man eine Lösung von saurem weinsauren Kali mit Morphin, bis sie neutral reagirt, so erhält man anfangs Krystalle des sauren Kalisalzes, dann warzenförmige Krystallgruppen von neutralem weinsauren Morphin und zuletzt neutrales weinsaures Kali. Durch Digestion von Morphin und Weinsäure und gelindes Verdampfen der Lösung erhält man das neutrale Morphinsalz ebenfalls. — Das Salz verwittert bei etwa 20° und verliert erst bei 130° seinen ganzen Gehalt an Krystallwasser = 6,8 Proc. Es ist löslich in Wasser und Alkohol; seine wässerige Lösung wird weder von ätzenden noch von kohlensauren Alkalien gefällt; Chlorcalcium erzeugt erst auf Zusatz von Kali (nicht von Ammoniak) einen Niederschlag. Auf 130° — 140° erhitzt, zeigt das Salz elektrische Polarität. — b. Saures: $C_{34}H_{19}NO_6 . 2HO . C_8H_4O_{10}$. Entsteht durch Vermischen von 1 Aeq. des neutralen Salzes mit 1 Aeq. Weinsäure und langsames Verdunsten. Krystallisirt in langen, büschelförmig neben einander stehenden, platten, rectangulären Prismen. Das lufttrockene Salz enthält noch 1 Aeq. (1,99 Proc.) Wasser, welches unter 140° entweicht (Arppe). *Wl.*

Mosaisches Gold ist ein in England patentirtes Messing

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 63.

genannt worden, welches auf 100 Thle. Kupfer 52—55 Thle. Zink enthalten soll, sich demnach von vielen gewöhnlichen Messingsorten gar nicht unterscheidet. *V.*

Mosandrit. Nach A. Erdmann enthält dieses nach Mosander benannte Mineral Kieselsäure, Titansäure, Ceroxydul, Lanthanoxyd, nebst geringeren Mengen von Manganoxyd, Kalkerde, Talkerde, Kali und Wasser. Es findet sich in strahligen Massen und undeutlich ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen mit Leucophan, Titaneisen, Flussspath, Aegirin u. s. w. in Syenit eingewachsen, welcher eine kleine Felsinsel, (Lammanskjäret) am Ausgange des Langesundfjord bei Brevig in Norwegen bildet. Von dunkel rothbrauner Farbe; glas- bis fettglänzend. Meist mehr oder weniger verwittert und dadurch weniger kenntlich. *Th. S.*

Moschus oder Bisam ist ein eigenthümliches thierisches Secret, welches als Arzneimittel bedeutenden Ruf hat. Es sammelt sich bei einem rehartigen Thiere, dem Moschusthiere (*Moschus moschiferus*, Ordnung der Wiederkäuer), welches die Gebirge von China, Tibet, und Tunkin bewohnt, in einem besondern Beutel, der bei dem Männchen, nicht bei dem Weibchen, in der Nähe der Geschlechtstheile und etwa 5 Zoll vom Nabel entfernt liegt. Dieser Beutel besteht aus mehreren Häuten, die nach aufsen mit der von Haaren bedeckten Bauchhaut überzogen sind, und hat zwei Oeffnungen, von denen die eine, etwa in der Mitte liegende, die Harnröhrenscheide ist, die andere aber erst beim Aufweichen des Beutels in Wasser sichtbar wird. Zwischen den Häuten liegen Drüsen, von denen der Moschus secernirt wird. Dieser bildet im frischen Zustande eine fast salbenartige, weiche, röthlichbraune Masse von eigenthümlich durchdringendem, sehr lange anhaltendem Geruche und bitterem, widrig gewürzhaftem, schwach salzigem Geschmacke. Durch Austrocknen wird er nach und nach dunkler, zuletzt schwarzbraun und erscheint nun in mehr oder minder regelmäfsigen, runden Körnern, von der Gröfse eines Nadelknopfs bis zu der einer Erbse, welche zuweilen noch einigen Zusammenhang haben, sich leicht zerreiben lassen und auf Papier einen braunen, wenig zusammenhängenden Strich geben. Mitunter bemerkt man auf dieser braunen Masse weifsliche Punkte, welche von auskrystallisirten Salzen herzurühren scheinen.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten von Moschus:

1) Tunguinischer Moschus, mit dem der tibetanische und orientalische identisch ist. Er kommt aus China über Ostindien gröfstentheils nach England. Die Beutel sind schwach plattgedrückt, mehr oder weniger kreisrund, selten birnförmig, ein bis anderthalb Zoll lang und breit, einen halben bis anderthalb Zoll hoch. Auf der Aufsenseite derselben befindet sich an der Peripherie ein Ueberzug von schmutzig gelben, steifen Haaren, nach dem Mittelpunkte zu sind die Haare dunkler gefärbt, concentrisch gelagert und bilden über der gröfseren Oeffnung des Beutels eine Art Schopf. Die von der Bauchseite des Thiers abgelöste Fläche ist dunkelbraun, gewöhnlich mit rothen, chinesischen Lettern bedruckt. Der darin enthaltene Moschus löst sich zu drei Vierteln in Wasser auf und die Lösung wird durch Sublimat nicht gefällt.

Die bengalischen Bisambeutel sind gröfser und mit helleren Haaren dichter besetzt, der darin enthaltene Moschus scheint aber mit dem tun-

guinischen übereinzustimmen. Eben so der aus den bucharischen Beuteln entnommene Bisam. Diese sind etwa wallnussgrofs, und nur sparsam mit gelbröthlichbraunen, kürzern und weichern Haaren besetzt. Martius ist der Meinung, dass sie von dem altaischen Moschusthiere abstammen.

2) Cabardinischer Moschus, auch russischer und sibirischer genannt. Er kommt aus der Mongoley nach Russland und wird besonders von Petersburg aus weiter in den Handel gebracht. Die Beutel sind oval, plattgedrückt, zuweilen unregelmäfsig eckig eingeschrumpft. Ihre Gröfse ist variabel. Die die Unterseite bedeckenden Haare sind sehr lang und dick, weifs oder grauweifs, an der Spitze weicher und stehen ab. Die Harnröhrenmündung liegt mehr nach vorn, als im Mittelpunkte des Beutels und ist von einem Büschel braunrother Haare überdeckt. Die Haut des Beutels ist schmutziggelb wie Rindsblase. Der darin enthaltene Moschus bildet häufig einen lose zusammenhängenden Klumpen. Sein Geruch ist schwach und erinnert an Pferdeschweifs, der Geschmack weniger stark als beim tunguinischen. Er löst sich etwa nur zur Hälfte in Wasser und diese Lösung wird durch Sublimat stark gefällt.

Schindler ist der Meinung, dass diese beiden Arten von Moschus nicht von demselben Thiere kommen, Göbel hingegen schliefst aus gewissen Handelsnachrichten, dass der tunguinische Moschus nichts Anderes sey als cabardinischer, der aber im Innern von China einer gewissen Procedur unterworfen gewesen sey, über welche man bisher nichts habe erfahren können. Als Arzneimittel wird der tunguinische Moschus vorgezogen.

Seines hohen Preises wegen ist der Moschus mancherlei Verfälschungen unterworfen. Man hat nicht selten zwischen den Häuten der Beutel Bleistückchen, Leder, Kautschuck u. dergl. und in der Masse des Bisams selbst trockenes Blut, Galle, Storax, Asphalt, Zinnober und Quecbsilberoxyd gefunden. Auch sind ganz nachgemachte Moschusbeutel vorgekommen. Die von Batavia sind offenbar ein solches Artefact. Sie bestehen aus einem runden, häutigen Körper, auf der einen Seite überzogen mit einem Stückchen Haut von einem der dort lebenden Moschusthiere, welche jedoch keinen Moschusbeutel haben und gefüllt mit einer braunen, widrig riechenden, adstringirenden Pflanzensubstanz.

Beim Ankauf von Moschusbeuteln hat man darauf zu sehen, dass sich nirgends Näthe oder Verletzungen an denselben wahrnehmen lassen und dass die beiden Oeffnungen vorhanden sind. Der darin enthaltene Moschus muss den eigenthümlich starken Geruch haben und sich zu drei Vierteln in Wasser auflösen. Diese Auflösung darf durch Sublimat nicht gefällt werden, dagegen muss darin durch Säuren ein Niederschlag entstehen, ebenso durch Bleizucker und Gallusinfusion.

Der Moschus ist von mehreren Chemikern untersucht. Geiger und Reimann haben folgende Resultate erhalten:

Beim Austrocknen des Moschus entweicht Wasser, dessen Menge von 15 — 47 Proc. variirt. Dieses Wasser enthält ungefähr $\frac{1}{3}$ Proc. Ammoniak und eine unwägbare Menge Riechstoff. Dasjenige, was den starken Geruch des Moschus bedingt, scheint sich durch eine fortwährende Zersetzung der Moschussubstanz zu erzeugen und dann abzudunsten. Wird Moschus über Schwefelsäure getrocknet, so verliert er seinen Geruch, aber wenn man ihn nachher mit Wasser befeuchtet, so

stellt sich derselbe wieder ein. Geiger und Reimann trockneten und weichten Moschus 30mal hinter einander mit Wasser auf und der Geruch trat immer wieder hervor. Möglich ist es, dass derselbe durch das Ammoniak verstärkt wird und dass dieses gleichsam der Träger desselben ist.

Wird Moschus mit Aether behandelt, so bleibt nach dem Verdunsten desselben ein Rückstand, welcher zweierlei Fett und eine harzartige Substanz enthält. Zur Trennung derselben kocht man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, bei dessen Erkalten ein talgartiges Fett niederfällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf eingetrocknet und das Zurückbleibende mit kaltem Spiritus von 60 Proc. behandelt, welcher das Harz aufnimmt und ein krystallinisches Fett zurücklässt, das G. und R. für Gallenfett halten.

Das Harz erhält man durch Verdunsten der spirituösen Flüssigkeit und Vermischen mit Wasser. Eine gröfsere Menge desselben wird gewonnen, wenn man den mit Aether extrahirten Moschus mit wasserfreiem Alkohol auskocht und den nach Verdunstung desselben bleibenden Rückstand mit kaltem Alkohol von 78 Proc. behandelt. Es bleibt dabei etwas Fett zurück. Aus der mit Wasser vermischten alkalischen Lösung setzt sich beim Destilliren des Alkohols das Harz ab, welches, um es von einem geringen Gehalte an Fett zu befreien, nochmals in Weingeist von 60 Proc. aufgelöst wird. Nach dem Verdunsten des Weingeistes ist es gelbbraun, etwas weich und klebrig, riecht nach Moschus und schmeckt bitter. Von Kalilauge wird es selbst durch Kochen nur wenig aufgelöst. Dabei entwickelt sich Ammoniak. Aus der Auflösung wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Wasser, mit dem Harze digerirt, nimmt einen bittern Geschmack davon an, dagegen wird das Harz seinerseits durch Aufnahme von Wasser noch weicher und klebriger.

Wird die Flüssigkeit, woraus sich das Harz beim Abdestilliren des Alkohols abgesetzt hat, filtrirt und verdunstet, so bleibt ein gelbes, saures Extract zurück, welches schwach nach Moschus riecht und salzig bitter schmeckt. Es enthält Ammoniak und Kalksalze. Die Auflösung desselben wird durch salpetersaures Silberoxyd, Bleizucker, Sublimat und Gallusaufguss gefällt. Beim Verbrennen entwickelt es einen ammoniakalischen Geruch und lässt ein wenig Asche zurück, die sich in Wasser gänzlich auflöst und nicht alkalisch reagirt. G. und R. erhielten aus dem Extracte eine nicht flüssige Säure, wahrscheinlich Milchsäure, von der sie annahmen, dass sie zum Theil frei, zum Theil an Ammoniak gebunden, darin enthalten sey; ferner Kochsalz, Salmiak, Chlorcalcium und eine extractartige thierische Materie. Hiernach scheint dies Extract identisch zu seyn mit dem Alkoholextract des Fleisches.

Trocknet man den mit Alkohol behandelten Moschus, und zieht ihn darauf mit kaltem Wasser aus, so färbt sich dieses rothbraun und hinterlässt nach dem Verdunsten eine Masse, die an Alkohol noch etwas Alkoholextract abgiebt. Das in Alkohol Unlösliche ist pulverförmig, braun, ohne Geruch, schmeckt fade salzig und verändert sich nicht an der Luft. Beim Erhitzen bläht sich diese Substanz stark auf, verbreitet dabei einen ammoniakalisch-thierischen Geruch und hinterlässt endlich eine Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Kochsalz und etwas Knochenerde besteht. In Wasser ist die Substanz ganz unlöslich. Die Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch und ent-

wickelt mit Kali Ammoniak. Beim langsamen Verdunsten setzen sich Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde daraus ab. Diese Auflösung enthält der Hauptsache nach eine salzartige Verbindung von Kali und Ammoniak mit einer für sich in Wasser unlöslichen Materie, welche durch Säuren vollständig abgeschieden wird, so dass die Flüssigkeit farblos erscheint. Buchner hat diesen Niederschlag Moschussäure genannt. G. und R. vergleichen ihn mit Gummisäure, von welcher er sich jedoch durch seinen Stickstoffgehalt unterscheidet. In Ammoniak, Kali und Natron ist der Niederschlag wieder völlig auflöslich; mit Kalkerde scheint er eine unlösliche Verbindung einzugehen. Die ammoniakalische Auflösung hinterlässt nach dem Verdunsten bei der Behandlung mit Wasser immer einen unlöslichen Rückstand, der aber von Ammoniak aufgenommen wird. Essigsäure schlägt daraus den huminartigen Körper nicht vollständig nieder, ein Ueberschuss der Säure löst sogar den anfangs entstandenen Niederschlag wieder auf. Schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd und Gallusaufguss geben mit der ammoniakalischen Auflösung Niederschläge.

Aus dem mit Wasser extrahirten Moschus zieht verdünntes Ammoniak noch etwas von derselben huminartigen Materie aus, welche durch Verlust ihrer Basis unlöslich geworden ist. Was nun zurückbleibt, ist wahrscheinlich eine Verbindung von Albumin mit derselben Substanz. Uebergiefst man diesen Rückstand mit verdünnter Kalilauge, so gelatinirt er und löst sich beim Erwärmen ganz auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure ein Körper niedergeschlagen, der sich ganz so verhält, wie die oben beschriebene huminartige Materie. Das Albumin bleibt in Auflösung.

Nach Thiemann, Guibourt und Blondeau enthält der Moschus Leim. G. und R. fanden, dass, wenn Moschus mit kaltem Wasser ausgezogen und dann gekocht wird, die Flüssigkeit von den darin enthaltenen Häuten nicht soviel Leim aufnimmt, um zu gelatiniren. Indess entsteht doch mit Gallusaufguss ein Niederschlag, der etwas zusammenbackt, welches allerdings auf Leim hindeutet.

Beim Verbrennen des Moschus bleiben 5—10 Proc. kohlige Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Eisenoxyd und Talkerde besteht.

Fassen wir die Resultate der Analyse zusammen:

Unverseiftes Fett	1,1
Gallenfett, mit dem vorigen verunreinigt	4,0
Eigenes bitteres Harz	5,0
Alkoholextract mit Salzen und freier Milchsäure	7,5
Wasserextract: eigene Materie verbunden mit Kali und Ammoniak, in Wasser lösliche Salze	36,5
Sandiger, unlöslicher Rückstand . . .	0,4
Wasser und Ammoniak	45,5
	100,0

Guibourt und Blondeau gaben als Bestandtheile des Moschus an:

Aetherextract: Fett, Gallenfett, fette Säuren in kleiner Menge, gesättigt mit Ammoniak, Spuren von flüchtigem Oel . .	13,000
Alkoholextract: Gallenfett, Ammoniaksalze mit fetten Säuren, flüchtiges Oel, Chlorkalium, — natrium, — ammonium, — calcium und eine unbestimmte, mit denselben Basen verbundene Säure	6,000
Wasserextract: die erwähnten Salze von Chlor, die unbestimmte, brennbare Säure, Leim, in Wasser lösliche kohlige Materie .	19,000
Durch Ammoniak ausgezogen: Albumin und phosphorsaurer Kalk .	12,000
Fasriges Gewebe, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, eingemengte Haare und Sand	2,750
Ammoniak, beim Trocknen verflüchtigt	0,325
Wasser .	46,925
	100,000.

Der cabardinische Moschus enthält nach Thiemann:

Schmierige, wachsartige Substanz . . .	5,0
Leimartige Substanz	50,0
Weiches Wachs	5,0
Thierische Haut	36,0
Asche: kohlensaurer Kalk	2,0.

Für das Dispensiren des Moschus ist es von Wichtigkeit zu wissen, dass er durch einige Substanzen, mit denen man ihn mischt, namentlich Mutterkorn, seinen Geruch verlieren soll. *Wp.*

Moschus, künstlicher, s. **Bernsteinöl.**

Moschussäure s. **Moschus.** S. 402.

Moscovade ist der Name des durch Einkochen und nachherige Krystallisation gewonnenen Rohzuckers, wie er von den Colonien aus in den Handel gebracht wird. *Wp.*

Most. Obstmost: Aepfel-, Birnen-, Traubenmost; Cider zum Theil. Man bezeichnet im Allgemeinen als Most den frisch ausgepressten, noch nicht in Gährung übergegangenen Saft von Aepfeln, Birnen oder Trauben, und danach den Most als Aepfelmost u. s. w.; im südlichen Deutschland wird aber auch der schon in Gährung begriffene und selbst der schon vergohrne Aepfel- und Birnensaft »Most« genannt. (Ueber Traubenmost s. d. Art. Wein.)

Zur Darstellung von Aepfel- und Birnenmost werden sehr verschiedenartige Obstsorten verwendet; man benutzt theils abgefallenes oder angegangenes Obst, theils baut man eigene Obstsorten zum Zweck der Mostbereitung.

Die ganz süſsen Obstsorten geben wohl einen süſsen Saft, welcher jedoch nach der Gährung meist kaum haltbar ist, während herbere Obstsorten einen klaren und viel haltbareren, aber weniger zuckerreichen Saft geben; saure Aepfel liefern dagegen einen trüben, zuckerarmen und sehr leicht zersetzbaren Most. Am zweckmäſsigsten werden süſsere Obstsorten, vermengt mit rauheren, herberen, verwendet. Das möglichst reife Obst wird zuerst zerkleinert und gepresst. Das Zerklei-

neren geschieht gewöhnlich sehr unvollständig durch Zerquetschen in Trögen von Holz oder Stein mittelst verticaler Läufer oder Mahlsteine. Vollständiger und gleichmäfsiger geschieht dies in den Obstmahlmühlen, in welchen es zuerst durch passend angebrachte Messer zerschnitten und dann zwischen Walzen oder Steinen zerquetscht wird. Auch die zum Zerkleinern der Runkelrüben dienenden Reiben können zum Zermalmen von Obst benutzt werden.

Der Obstbrei wird dann entweder unmittelbar, oder nachdem er einige Tage gestanden hat, ausgepresst. Beim Stehenlassen des Breis wird theils das Zellgewebe aufgelockert, theils das Pectin und andere schleimige Bestandtheile verändert, und dadurch ein besseres Auspressen möglich; theils wird durch anfangende Zersetzung ein Aroma entwickelt; aber es tritt hierbei auch leicht eine Säuerung ein; daher ist dieses Stehenlassen nur bei gehaltreicherem Obst, besonders bei Aepfeln, anwendbar.

Der Saft wird nun in einfachen Hebel- oder in Spindelpressen ausgepresst. Man setzt hierbei dem Obstbrei wohl etwas Wasser zu, um leichter auspressen zu können, oder man unterwirft den Rückstand vom ersten Pressen, mit Wasser angemengt, einer zweiten Pressung. Man erhält durch das Auspressen von gutem Obst ohne Wasserzusatz dem Gewicht nach im Mittel 80 Procent Saft; das specifische Gewicht desselben wechselt natürlich sehr, auch wenn kein Wasser zugesetzt wird; es liegt zwischen 1,03 und 1,09 [1]). Der Saft enthält Pectin, schleimige Theile, Pflanzenleim, flüchtige riechende Stoffe, Pflanzensäuren, Gerbstoff und Zucker. Der Gerbstoff scheint wesentlich zur Haltbarkeit des gegohrnen Saftes beizutragen. Der Zuckergehalt wechselt sehr; er geht bei einem guten Obstsaft wohl nicht leicht unter 6 Proc., steigt aber auch nicht viel über 12 Proc. Der Aepfel- und Birnensaft enthält neben Zucker viel mehr fremdartige Bestandtheile als der Traubensaft, daher der letztere bei gleichem specifischen Gewicht zuckerreicher ist, als jener. — Um den frischen Most zuckerreicher zu machen, ist es zweckmäfsig, einen Theil desselben bis zur Hälfte etwa einzukochen, und dann mit dem nicht eingekochten zu vermengen. Das Erhitzen hat noch den Vortheil, dass dadurch ein Theil der fremdartigen Stoffe verändert und eine gröfsere Haltbarkeit der gegohrnen Masse bewirkt wird.

Der Most geht nach dem Auspressen schnell in die stürmische Gährung über; nachdem diese aufgehört hat, tritt eine langsame ein; gewöhnlich geht diese bei der Lagerung auf Fässern vor sich, zuweilen in verschlossenen Gefäfsen, Flaschen u. dergl., und man erhält dann moussirende Obstweine, zu deren Bereitung sich hauptsächlich manche Birnensorten (Champagnerbirnen) eignen sollen. Sobald auch die Nachgährung vorüber ist, hat der Most allen süfslichen Geschmack verloren, und zeigt einen, jedoch schwachen geistigen, dabei säuerlichen Nachgeschmack.

Der gewöhnliche Most oder Obstwein ist wenig haltbar, von gehaltreicherem Obst dargestellt und sorgfältig behandelt, hält er sich jedoch mehrere Jahre. — Durch Zusatz von riechenden Stoffen, Gewürzen, Zimmt, Nelken, Hollunderblüthen, oder von aromatischen Beeren (Himbeeren), so wie von färbenden Stoffen, Hollunderbeeren u. dergl.,

[1]) Payen's Gewerbschemie, deutsche Bearbeitung von Fehling, S. 502.

zum frisch ausgepressten Saft, ferner durch Eindicken eines Theiles des Saftes oder durch Zusatz von Zucker sucht man den Geschmack und die Farbe des Mostes zu verbessern, und ihn geistiger und haltbarer zu machen[1]). *Fe.*

Mostgas i. e. **Kohlensäure.**

Mucamid s. **schleimsaures Aethyloxyd**, unter **schleimsaure Salze.**

Mucilago, von *mucus* oder μῦκος, bedeutet so viel als Schleim. In der Pharmacie versteht man darunter dickliche, schleimige, zum Theil etwas trübe Flüssigkeiten, welche durch Auflösung oder Aufquellung von Gummi oder Pflanzenschleim in Wasser erhalten werden. Die Pharmacopöen weichen in ihren Vorschriften ab; einige lassen z. B. die *Mucilago gummi Arabici* aus 1 Thl. Gummi und 2 Thln. Wasser, andere aus 1 Thl. Gummi und 3 Thln. Wasser bereiten. Verschiedene Samen, wie der der Quitten, des Leins, des Bocksdorns, der sogenannte Flohsamen enthalten einen Schleim, welcher sich durch Einweichen in Wasser und Schütteln loslöst und in demselben aufquillt. 1 Thl. Quittensamen giebt auf diese Weise mit 64 Thln. Wasser einen hinreichend dicken Schleim, welcher öfters zu Augenwässern gebraucht wird. Auch aus der Eibischwurzel, der Schwarzwurzel und dem Traganth wird eine *Mucilago* bereitet. *Wp.*

Mucin[2]) nennt de Saussure einen eigenthümlichen, schleimigen, stickstoffhaltigen Körper, welcher nebst Pflanzenleim und Pflanzenfibrin einen Bestandtheil des Klebers (Beccaria's Gluten, s. Kleber) ausmacht. Er scheint noch nicht rein dargestellt zu seyn. Nach Berzelius erhält man ihn auf folgende Weise: Der Kleber wird mit kochendem Alkohol behandelt, so lange sich dieser nach dem Filtriren beim Erkalten trübt; das Pflanzenfibrin bleibt dann zurück. Die trübe Alkohollösung vermischt man mit Wasser und destillirt den Alkohol ab. Dadurch scheiden sich grofse, zusammenhängende Flocken ab, welche ein Gemenge von Pflanzenleim mit Mucin sind. Diese werden abgesondert, mit Essigsäure eingeweicht und nachdem sie damit völlig durchtränkt sind, mit kaltem Weingeist behandelt, wobei das Mucin als ein fast durchsichtiger Schleim zurückbleibt. De Saussure stellt das Mucin anders dar. Der Kleber wird nämlich mit Alkohol ausgekocht, die Lösung kochend heifs filtrirt, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und bis auf ein Sechszehntel verdunstet. Es scheidet sich hierbei der Pflanzenleim gröfstentheils aus, das Mucin aber bleibt mit einem anderen Theil pflanzenleimartiger Substanz aufgelöst und stellt nach dem Eintrocknen eine körnige, durchsichtige, an den Gefäfsen haftende Masse dar, welche sich an der Luft nicht verändert. In Aether ist dieselbe unlöslich. Beim Verbrennen verhält sie sich wie animalische Substanzen. In Wasser wieder aufgelöst, hinterlässt sie etwa $^3/_4$ ihres Gewichts einer dem Pflanzenleim ähnlichen Substanz. Von diesem unreinen Mucin lö-

[1]) Ausführlicheres über Bereitung der Obstweine siehe Siemens in Otto's landwirthschaftliche Gewerbe, 3. Aufl., S.751.

[2]) de Saussure, Schweigg. Journ. Bd. LXIX, S. 188. Bibliothèque universelle, July, p. 200.

sen 100 Thle. Wasser etwa 4 Thle. Die durchsichtige, klare Lösung wird beim Erkalten trübe. Sie ist neutral und trübt sich schwach mit Alkohol, kohlensaurem Alkali und oxalsaurem Ammoniak, noch weniger mit Aetzammoniak, Baryt- und Kalkwasser, mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd, Sublimat und Blutlaugensalz. Dagegen wird sie von Galläpfelaufguss und schwefelsaurem Eisenoxyd deutlich gefällt. Alsbald geht sie in Fäulniss über und reagirt dann alkalisch. Nach de Saussure ist das Mucin wahrscheinlich derjenige Körper, welcher die dem Pflanzenleim zugeschriebene Eigenschaft besitzt, Stärke in Gummi und Traubenzucker überzuführen. *Wp.*

Mucus oder Thierschleim, nennt man die von den sogenannten Schleimhäuten secernirte, dickliche, fadenziehende Flüssigkeit, womit die Oberfläche der meisten Kanäle des thierischen Körpers und der Behälter für Flüssigkeiten, wie Harn und Galle, innerhalb desselben bekleidet ist. Mit dem Inhalt dieser Kanäle und Behälter wird er fortwährend entleert und sogleich durch die Thätigkeit der Schleimhautdrüsen wieder ersetzt.

Der Mucus variirt in seiner chemischen Natur je nach Beschaffenheit der Flüssigkeit oder der Stoffe, gegen welche er im Innern des Körpers gewissermaafsen als Schutzmittel dient. Nur darin stimmt aller Mucus überein, dass er schleimig, im ausgetrockneten Zustande weifs, hart und zerreiblich ist und nachher mit Wasser benetzt, nur aufquillt, sich aber nicht darin auflöst. Säuren und Alkohol machen ihn gerinnen. In der Wärme schmilzt er und zersetzt sich unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak. *Wp.*

Mudarin oder Madarin ist eine eigenthümliche Substanz, welche Duncan aus der Wurzelrinde von *Calotropis Mudarii Buch.*, einer ostindischen, scharfen Milchsaft führenden Asklepiadea dargestellt hat. Man erhält dasselbe, indem man das Alkoholextract der Rinde mit Wasser behandelt, worin es sich mit Zurücklassung von Harz auflöst. Nach dem Verdunsten des Wassers bleibt es als eine durchsichtige, hellbraune, gesprungene, extractartige Masse zurück, die geruchlos ist, aber ekelhaft bitter schmeckt, in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Terpentin- und Baumöl nicht löslich ist. Eigenthümlich verhält sich die wässerige Lösung beim Erhitzen; sie fängt nämlich schon bei $+ 23^0$ an, sich zu trüben, bei $+ 82^0$ ist das Mudarin zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz coagulirt, welche wie geronnenes Eiweifs beim Erkalten sich nicht wieder auflöst, auch wenn frisches Wasser zugegossen wird. Nach einigen Tagen findet jedoch eine Wiederauflösung statt. Setzt man der wässerigen Auflösung des Mudarins Weingeist zu, so treten diese Erscheinungen nicht ein, auch ist das coagulirte Mudarin in Alkohol löslich. — Es wirkt brechenerregend, fast eben so stark wie Emetin. *Wp.*

Mudesige Säure[1]) (Formel: $C_{12}H_5O_8$) nennt Johnston die organische Substanz, welche, mit Thonerde verbunden, den Pigotit darstellt (s. d. Art.). Sie ist dunkelbraun, luftbeständig, löst sich in Wasser auf und giebt mit Ammoniak ein zerfliefsliches Salz. Mit Metallsalzen giebt sie braune Niederschläge. Mit Salpetersäure behandelt,

[1]) Philosophical Magazine, Nvbr. 1840; Journ. f. prakt. Chemie, Bd. XXII, S. 182.

oxydirt sie sich höher und geht in die Mudesinsäure über, welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält. Diese ist braungelb, an der Luft zerfliefslich, giebt mit Ammoniak ein zerfliefsliches Salz. Sie wird durch Metallsalze gelb gefärbt. *Wp.*

Mudesinsäure s. Mudesige Säure.

Muffel, Muffelofen s. Abtreiben.

Mullicit s. Vivianit.

Multiplicutor, electromagnetischer s. Galvanismus.

Mundleim s. Kitte, Bd. IV, S. 358.

Murexan (Purpursäure). Zersetzungsproduct des purpursauren Ammoniaks (Murexids) und anderer purpursaurer Salze. Entdeckt von Prout[1]), näher untersucht von Wöhler und Liebig[2]).

Formel: $C_6H_4N_2O_5$.

Versetzt man eine siedend gesättigte Lösung von purpursaurem Ammoniak oder eine verdünnte Lösung eines andern purpursauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so fällt das Murexan in Form von weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen nieder. Ferner bildet es sich, wenn man die Auflösung des purpursauren Ammoniaks so lange kocht, bis die anfänglich tief blaue Farbe verschwunden ist, und die Lösung dann in verdünnte Schwefelsäure giefst. Es entstehen zugleich Ammoniak, Harnstoff, Alloxan und Alloxantin, so dass also anzunehmen ist, dass die Purpursäure bei ihrer Trennung von der Base in diese Producte und Murexan zerfalle.

Das Murexan wird durch Wiederauflösen in Kalilauge, Fällen mit einer Säure und Auswaschen gereinigt. Es stellt dann ein sehr leichtes, lockeres, seideglänzendes Pulver dar, welches sich an ammoniakhaltiger Luft röthet. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, in kalter, concentrirter Schwefelsäure ohne bemerkbare Veränderung löslich und daraus fällbar durch Wasser; heifse Schwefelsäure zersetzt es unter Entwickelung von viel Kohlensäure und wenig schwefliger Säure, in der Flüssigkeit findet sich Ammoniak. In den fixen Alkalien ist es leicht löslich, ohne sie zu neutralisiren. Auch in Ammoniak löst es sich mit grofser Leichtigkeit, die Auflösung ist im ersten Augenblicke vollkommen farblos, absorbirt aber rasch Sauerstoff aus der Luft und wird roth; beim Abdampfen erhält man Krystalle von purpursaurem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung, in reines Sauerstoffgas gebracht, absorbirt dieses und wird zuerst auch roth, die Färbung verschwindet jedoch bald und statt das purpursauren Ammoniaks hat sich ein anderes Ammoniaksalz, wahrscheinlich oxalursaures Ammoniak, gebildet. In verdünnter erwärmter Salpetersäure löst sich das Murexan ohne Gasentwickelung leicht auf, beim Verdampfen bekommt man kleine Krystalle (Alloxan?). *Lp.*

Murexid s. purpursaures Ammoniak.

[1]) Schweigger's Journ., Bd. XXIV, S. 301. — [2]) Annal. der Pharm., Bd. XXVI, S. 327.

Murid, **Murine**, von *muria*, Seewasser, sind zwei nicht in Gebrauch gekommene Benennungen des Broms. *Wp.*

Murium von *muria*, Seewasser, ist, nach Meissner, ein hypothetischer Elementarstoff, dessen Verbindung mit Wärmestoff (Araeon) 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser die Salzsäure darstellt. *Wp.*

Muromontit hat Kerndt[1]) ein in schwarzen Körnern im Oligoklas von Boden bei Marienberg (Sachsen) eingewachsenes Mineral genannt, welches, nach ihm, besteht aus: 31,09 Kieselerde, 2,24 Thonerde, 5,52 Beryllerde, 37,14 Yttererde, 11,23 Eisenoxydul, 0,91 Manganoxydul, 5,54 Ceroxydul, 3,54 Lanthanoxyd, 0,42 Talkerde, 0,71 Kalkerde, 0,65 Natron, 0,17 Kali und noch etwas Wasser. Jedenfalls ist es dem Gadolinit nahe verwandt. *Th. S.*

Muskatblüthbalsam ist ein ölartiges Liquidum, welches durch Pressen aus der Muskatblüthe bereitet wird. Mit der Zeit sondert sich daraus eine weifse, körnige, fette Substanz ab. Der flüssig bleibende Theil ist schön rothgelb, riecht und schmeckt aromatisch und wird von Alkohol und Aether aufgelöst.

Die Muskatblüthe enthält aufser flüchtigem Oele, welches durch Destillation mit Wasser gewonnen werden kann (vergl. d. Art. Muskatblüthöl), zwei fette Substanzen, von denen die eine sich mit Alkohol extrahiren lässt und nach dessen Verdunsten mit rother Farbe zurückbleibt. Die andere wird durch Auspressen oder mittelst Aether ausgezogen. Sie ist hellgelb gefärbt. Beide behalten hartnäckig den eigenthümlichen, aromatischen Geruch der Muskatblüthe. Das rothe Fett löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, das gelbe hingegen ist nur in Aether löslich und wird selbst von kochendem Alkohol nicht aufgenommen. Beide lassen sich verseifen; dabei scheidet sich, nach Bollaert, ein nicht verseifbares Oel ab, welches nach dem Erkalten farblos und krystallinisch ist, weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich leicht schmelzen lässt. Bei + 316° destillirt es fast ohne Zersetzung. Alkohol und Aether lösen es leicht auf, Salpetersäure wirkt oxydirend darauf ein. Hinterher ist es leicht verseifbar.

Diese fetten Substanzen sind nebst ätherischem Oele wahrscheinlich Bestandtheile des durch Pressen dargestellten Muskatblüthbalsams. *Wp.*

Muskatblüthcamphor s. **Muskatblüthöl**.

Muskatblüthöl (*Macisoel*) ist ein ätherisches Oel, welches man durch Destillation der Muskatblüthe (*Macis*, *Flores macidis*) mit Wasser erhält. Die Ausbeute beträgt etwa $\frac{1}{64}$. Nach Mulder enthält es 82,5 Proc. Kohlenstoff, 10,8 Proc. Wasserstoff und 6,6 Proc. Sauerstoff.

Es scheint mit dem flüchtigen Oele der Muskatnuss identisch zu seyn. Bei langem Aufbewahren setzt sich ein Stearopten daraus ab (Muskatblüthcamphor). Dieses bildet weifse, glänzende, krystallinische Blättchen, die nach Muskatblüthöl riechen und schmecken. Sie sind schwerer als Wasser und lösen sich in Alkohol, Aether und warmem Wasser auf. Auch von warmer Kalilauge, von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure werden sie aufgelöst, von letzterer mit rother Färbung. Nach Mulder hat der Muskatblüthcamphor die Formel

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. VIII., S. 228.

$C_{16}H_{16}O_5$. Er bildet mit trockenem Salzsäuregas eine sauer reagirende Verbindung, aus welcher sich das Atomgewicht zu 1924 berechnet.

Der Muskatblüthcamphor ist wahrscheinlich identisch mit dem sogenannten Myristicin, einem krystallinischen Körper, welcher sich aus dem ätherischen Muskatnussöl ausscheidet. *Wp.*

Muskatbutter s. **Fette**. Bd. III, S. 107.

Muskatnussbalsam syn. mit **Muskatbutter**.

Muskatnussöl ist ein ätherisches Oel, welches aus den Muskatnüssen oder dem Muskatbalsam durch Destillation mit Wasser bereitet wird und mit dem Muskatblüthöl (vergl. d. Art.) identisch zu seyn scheint. Es ist farblos oder gelblich, riecht stark aromatisch und schmeckt brennend. Specif. Gew. = 0,92 bis 0,948. Durch Schütteln mit Wasser lässt es sich in zwei Oele scheiden, wovon das flüchtigere, gewürzhaftere obenauf schwimmt, während ein butterähnliches zu Boden sinkt. Jenes entspricht, nach Mulder, der Formel C_4H_3, ist also ein Kohlenwassserstoff, dieses hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}O_5$; das ganze Oel ist $= O_{32}H_{33}O_{10}$, entsprechend $C_4H_3 + 2\,C_{14}H_{15}O_5$. Bei längerem Aufbewahren setzt dasselbe gleich dem *Ol. macidis* ein festes, krystallinisches Stearopten ab, welches John Myristicin genannt hat (vergl. d. Art.). *Wp.*

Muschelkalk. Ursprünglich verstand man hierunter jeden muschelreichen Kalkstein. Später hat man diese Benennung einer bestimmten Gebirgsformation (s. Formation) beigelegt, welche zur Flötzgruppe gehört und hier zwischen dem bunten Sandstein und Keuper auftritt. *Th. S.*

Muschelgold s. **Malergold**.

Muschelsilber s. **Malersilber**.

Musivgold, *or musif, or de Judée, mosaic gold*, ist der Trivialname für Zinnsulfid in blätterig krystallinischem Zustande, wie man es erhält, wenn 4 Thle. Zinn mit 2 Thln. Quecksilber legirt, mit $2^1/_3$ Thln. Schwefelblumen und 2 Thln. Salmiak innig vermengt, in eine Medicinflasche gegeben werden, die man in einen hessischen Tiegel, mit Sand umgeben, etwa 2 Stunden lang, anfangs nicht ganz bis zum Glühen, dann allmälig stärker erhitzt. Zuerst verdampft der Salmiak, nachher sublimirt alles Quecksilber als Zinnober gemischt mit etwas Zinnchlorid, und unten im Glase liegt das Musivgold, von dem jedoch meistens nur die obere Schicht aus schönen goldglänzenden, kleinen Krystallschuppen besteht, während der untere grünlich missfarbig erscheint und defshalb abgesondert wird.

Das Musivgold wird zum Bronciren von Gypsfiguren, Messing, Kupfer, zur Anfertigung unächten Goldpapiers, zur Lackvergoldung u. s. w. benutzt. Früher bestrich man die Reibkissen der Elektrisirmaschinen häufig damit. *V.*

Musivsilber wird eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Wismuth genannt, der man, um sie in feines Pulver verwandeln zu können, $^1/_4$ ihres Gewichtes heifses Quecksilber zusetzt. Das Pulver

dient zur falschen Versilberung in ähnlicher Weise wie das Musivgold zur Vergoldung. *V.*

Mutterharz, syn. mit **Galbanum**.

Mutterkorn, **Bockskorn**, **Hungerkorn**, **Vogelsporn**, **Hungerbrod**, *Secale cornutum*, *S. clavatum*, *Ergot.*, ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein zu den Staubpilzen gehöriger Schwamm (*Spermoedia Clavus Fr.*, *Sclerotium Clavus Decand.*), welcher sich zuweilen zur Zeit des Reifens beim Roggen an der Stelle des Fruchtknotens ausbildet. Seltener findet sich das Mutterkorn bei andern Gräsern, beim Weizen, bei der Gerste, bei *Glyceria fluitans* u. s. w. Es scheint in feuchten Jahren häufiger vorzukommen, als in trockenen, auch bemerkt man es mehr an den Ackerrändern, als in der Mitte der Aecker. Anfänglich erzeugt sich an der Stelle des Fruchtknotens ein süfser, klebriger, klarer Saft, der die Spelzklappen ganz anfüllt. Aus diesem geht dann der Pilz hervor, welcher über die Klappen hinaustritt und sich gewöhnlich aufserhalb hornartig umbiegt. An der Spitze desselben findet sich oft eine Art Mütze von schmutzig gelber Farbe, welche sich leicht ablöst und wahrscheinlich ein Rest des vertrockneten süfsen Safts ist. In einem Paar Spelzklappen entsteht immer nur ein Exemplar des Pilzes; an einer Aehre verwandelt sich aber entweder nur ein Fruchtknoten auf diese Weise, oder eine gröfsere Anzahl derselben, während die übrigen ein richtiges Korn zur Reife bringen. In zehn bis vierzehn Tage ist die Bildung vollendet.

Das Mutterkorn bildet längliche, an beiden Enden abgestumpfte Körner, die häufig gekrümmt und stumpf dreieckig sind und auf den Seitenflächen mehr oder weniger tiefe Furchen zeigen. Die Länge der Körner variirt von einigen Linien bis zu einem Zoll und darüber. Sie sind äufserlich violettschwarz, mit einem weifsen Reif überzogen, nach Innen nimmt die violette Farbe immer mehr ab, bis sie in der Mitte ganz in Weifs übergeht. Die Körner lassen sich leicht zerbrechen, aber schwierig in Pulver verwandeln. Das Pulver sieht grau aus. Ihr Geruch ist eigenthümlich, aber nicht sehr stark, der Geschmack fade süfslich, fettig.

Man hat das Mutterkorn nur bei völliger Reife zu sammeln. Es muss dann gehörig ausgetrocknet und in wohl verschlossenen Gefäfsen nicht über ein Jahr lang aufbewahrt werden. Aeltere Körner verändern äufserlich und innerlich die Farbe; das eigenthümliche Violett verliert sich, statt dessen werden sie mehr braun. Im feuchten Zustande verdirbt das Mutterkorn leicht und entwickelt einen unangenehmen, ammoniakalischen Geruch. Das Pulver ist dem Schimmeln unterworfen und darf deshalb nur in kleinern Quantitäten vorräthig gehalten werden.

Nach den Untersuchungen von Wiggers enthält das Mutterkorn:

Fettes, farbloses Oel	35,00
Stickstoffhaltigen Extractivstoff, dem der Pilze ähnlich	7,76
Gummiartigen, stickstoffhaltigen Extractivstoff mit rothem Farbstoff . .	2,33
Zucker	1,55
Eiweifs	1,46
Ergotin	1,5

Krystallisirendes Stearin	1,03
Cerin	0,76
Fungin	46,19
Saures phosphorsaures Kali, phosphorsauren Kalk mit Spuren von Eisenoxyd	0,29
Kieselerde	0,14.

Das fette Oel erhält man durch Ausziehen des Mutterkorns mit kaltem Aether, bei dessen Verdunstung es zurückbleibt. Zu fernerer Reinigung behandelt man dasselbe mit kochendem Alkohol von 90 Proc. Beim Erkalten scheidet es sich ab, während Cerin und Stearin in Auflösung bleiben. Es ist farblos, dicklich, schmeckt milde, riecht etwas ranzig und erstarrt erst bei — 30⁰ bis — 36⁰. Bei der trockenen Destillation scheint es dieselben Producte zu geben wie andere Fette. Kochender absoluter Alkohol selbst löst es schwierig; ist mit einem gleichen Volum Aether mischbar. Aetzkali bewirkt keine Verseifuug desselben. Concentrirte Schwefelsäure zerstört es in der Wärme.

Wenn der Alkohol, aus welchem sich das fette Oel abgesetzt hat, bis zu einem gewissen Grade abdestillirt wird, so scheidet sich daraus beim Erkalten ein öliger, rothbrauner Körper ab. Man giefst den Rest des Alkohols mit den darin schwimmenden Blättchen von Cerin ab und behandelt das braune Oel mit Aether, bei dessen Verdunstung sich Stearin in weifsen, weichen Krystallen absetzt.

Wird das Aetherextract des Mutterkorns mit Alkohol ausgekocht, dieser bis auf ein Geringes abdestillirt und mit Wasser gemischt, so fällt das Ergotin nieder (vergl. d. Art.). In der wässerigen Flüssigkeit befindet sich nur der stickstoffhaltige Extractivstoff. Nach einigem Verdunsten setzt sich in der Ruhe der Zucker in schiefen vierseitigen Prismen ab, welcher, nach L i e b i g und P e l o u z e, mit Mannit identisch ist; beim fernern Verdunsten bleibt der Extractivstoff als rothbraune, fade schmeckende, dem Fleischextract nicht unähnliche Substanz zurück.

Das Fungin bleibt nach Extraction des Mutterkorns mit Aether, Alkohol und Wasser zurück. Es bildet eine graurothe, pulverige, geruch- und geschmacklose Masse; verbrennt mit dem Geruch nach geröstetem Brod und wird durch Kochen mit Salzsäure gallertartig. Aetzkali löst dasselbe mit blutrother Farbe, Säuren schlagen es aus der Auflösung wieder nieder. Aetzammoniak färbt sich damit roth, ohne es jedoch aufzulösen.

Das Mutterkorn wird gegen Blutungen und als wehenbeförderndes Mittel angewendet. Auch bei Lähmungen soll es wirksam seyn. Seine arzneilichen Kräfte hängen wahrscheinlich von dem Ergotin ab. *Wp.*

M u t t e r k o r n ö l ist ein fettes Oel, welches, nach W r i g h t, am besten durch Ausziehen des Mutterkorns mit Aether im Verdrängungsapparate und Verdunsten desselben dargestellt wird. Es ist wenig gefärbt. Je älter das dazu angewandte Mutterkorn, desto dunkler die Farbe des Oels. Der Geruch ist dem des Mutterkorns ähnlich, der Geschmack ölig, wenig scharf. An der Luft wird es nach und nach röthlichbraun. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, in ätherischen und fetten Oelen, in Kreosot und Alkalien ist es auflöslich und bildet mit letztern Seifen. Von concentrirten Mineralsäuren wird es geschwärzt.

Dieses Oel soll, nach Wright, die arzneiliche Kraft des Mutterkorns besitzen und, vor Luft und Licht geschützt, jahrelang wirksam bleiben. *Wp.*

Mutterkrautöl, ein ätherisches Oel, welches durch Destillation der obern Theile des Mutterkrauts (*Matricaria Parthenium*, Fam. der Syngenesisten) mit Wasser erhalten wird [1]). Es ist grünlich von Farbe und hat einen durchdringenden, camphorartigen Geruch. Nach Dessaignes und Choutard besteht es aus einem festen und einem flüssigen Oele, deren Verhältniss zu einander nach den Jahren bedeutend variirt. Zuweilen ist das Stearopten so vorwiegend, dass es ein paar Tage nach der Darstellung des Oels von selbst auskrystallisirt, zuweilen aber scheidet es sich erst aus, wenn das Oel auf 4 bis 5° erkältet wird. Es riecht stark nach Camphor, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Seine Zusammensetzung ist gleich der des Laurineencamphors.

Der flüssige Theil des Mutterkrautöls scheint ein Gemenge zu seyn von einem sauerstofffreien Oele und einem sauerstoffhaltigen, worin mehr Sauerstoff ist, als in dem oben erwähnten Stearopten. Aufserdem enthält es auch noch einen Theil desselben aufgelöst. Es fängt bei + 160° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch bis + 205°. Das zuerst Destillirende kommt in seiner Zusammensetzung dem Terpentinöl gleich, das später Uebergehende setzt beim Erkälten Camphor ab. *Wp.*

Mutterlauge nennt man denjenigen Theil einer Flüssigkeit, welcher zurückbleibt, nachdem sich der gröfste Theil der darin aufgelöst gewesenen Stoffe durch Krystallisation abgeschieden hat. *Wp.*

Mycoderma s. Essigfabrikation. Bd. II, S. 1008.

Myelocon syn. mit Cerebrot.

Mykomelinsäure. Verwandlungsproduct des Alloxans mit Ammoniak. Entdeckt von Wöhler und Liebig [2]).

Formel der bei 120° getrockneten Säure: $C_8H_5N_4O_5$.

Beim Zusammenkommen von 1 Aeq. Alloxan mit 2 Aeq. Ammoniak entstehen 1 Aeq. Mykomelinsäure und 5 Aeq. Wasser.

$$\left.\begin{array}{ll} 1\text{ Aeq. Alloxan} & = C_8H_4N_2O_{10} \\ 2\text{ » Ammoniak} & = \quad H_6N_2 \\ \hline & \quad C_8H_{10}N_4O_{10} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} C_8H_5\,N_4O_5 = 1\text{ Aeq. Mykomelins.} \\ \quad H_5 \quad O_5 = 5\text{ » Wasser} \\ \hline C_8H_{10}N_4O_{10}. \end{array}\right.$$

Alloxan wird mit Ammoniak gemischt und erwärmt; die Mischung färbt sich gelb und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen, gelblichen Gallerte; wendete man beide Lösungen im concentrirten Zustande an, so scheidet sich meistens gleich nach dem Erhitzen ein schweres, braungelbes Pulver ab. Dieses, so wie die gelbliche Gallerte ist mykomelinsaures Ammoniak. Man löst es in heifsem Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, oder setzt sie sogleich zu der zum Kochen erhitzten Mischung von Alloxan und Ammoniak, worauf ein durchscheinender, gallertartiger Niederschlag von Mykomelinsäure entsteht, der sich nach dem Waschen und Austrocknen in ein gelbes, poröses Pulver verwandelt.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] T. XIII, p. 241.
2) Annalen der Pharm., Bd. XXVI, S. 304.

Die Mykomelinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter löslich, röthet Lackmus, löst sich in den Alkalien, ohne krystallisirbare Salze zu bilden. Setzt man zur Lösung in Ammoniak salpetersaures Silberoxyd, so wird die Silberverbindung in gelben Flocken gefällt, die mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt werden können, ohne eine Veränderung zu erleiden; beim Auswaschen, selbst im Dunkeln, werden sie gelbbraun und stellen nach dem Trocknen im Wasserbade harte, grüne Stücke dar, welche ein olivengrünes Pulver geben. Die getrocknete Silberverbindung giebt beim Erhitzen für sich cyansaures Ammoniak und eine eigenthümlich riechende, krystallinische Masse, die durch eine andere Substanz roth gefärbt ist. *Lp.*

Myricawachs, Myricatalg. Dieses Fett stammt von den Früchten mehrerer Myrica-Arten. Es wird durch Auskochen der Beeren mit Wasser erhalten. Die Beeren von *Myrica cerifera*, einem Strauch, der in Louisiania und selbst noch in den gemäfsigten Regionen der Anden häufig ist, und jährlich 12 bis 15 Kilogr. Beeren liefert, geben mit Wasser ausgekocht gegen 25 Proc. ihres Gewichts an Myricatalg.

Dieses Fett ist früher von John, Bostock, Cadet u. A. untersucht, Lewy hat es zuletzt einer Elementaranalyse unterworfen, welche, als von einem Gemenge, weniger Werth hat, doch zeigt sie, dass dieses Pflanzentalg jedenfalls mehr Sauerstoff (74 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 14 Sauerstoff) enthält, als das Bienenwachs.

Das rohe Myricawachs ist blassgrün, durchscheinend, von eigenthümlichem Geruch; es hat ein specif. Gew. von 1,0, schmilzt bei 42° (John), bei 47° (Lewy), bei 49° (Chevreul). Nach John wird dieses Wachs wie das Bienenwachs durch Alkohol in lösliches Cerin und unlösliches Myricin zerlegt. Nach Chevreul ist das Myricatalg durch Kochen mit Kalilauge vollkommen verseifbar, und giebt dabei neben Glycerin Stearinsäure, Margarinsäure und Oleïnsäure. Auch Bleiglätte lässt sich mit Myricatalg wie mit andern Thier- und Pflanzenfetten leicht zu einem Bleipflaster zusammenschmelzen. Das Myricatalg löst sich in 4 Theilen siedendem Aether und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, blätterigen Massen ab, während ein grüner, harzartiger Körper in Lösung bleibt. Es löst sich in 17 Thln. erhitztem Terpentinöl und scheidet sich beim Erkalten in körnigen Massen ab. — Eine weitere Untersuchung muss erst über die wahre Natur des fetten Körpers aus der Myricabeere entscheiden, ob derselbe eine Lipyloxydverbindung ist, oder ob er sich dem Bienenwachse ähnlich verhält, oder ob die Früchte verschiedener Species der Gattung Myrica verschiedenartige Substanzen enthalten. *Fe.*

Myricin, Kerin. John nannte den in Alkohol fast unlöslichen Bestandtheil des Bienenwachses Myricin, weil er denselben für identisch hielt mit einem Bestandtheile des Myricawachses. Da beide Körper jedoch verschieden sind, so nennt Berzelius das Myricin des Bienenwachses Kerin (von κηρός, Wachs), ein Name, der mit Cerin leicht verwechselt werden kann.

Das Myricin von Bienenwachs ist wiederholt untersucht, und häufig für einen einfachen Körper gehalten worden, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften aber verschieden angegeben werden.

Nach Ettling's und nach Lewy's übereinstimmenden Analysen

ist das Myricin $= C_{18}H_{19}O$; nach ebenso vollständig übereinstimmenden Analysen von Hefs, Marchand, van d. Vliet und von Mulder ist die Zusammensetzung $= C_{20}H_{20}O$. Auch über die Eigenschaften differiren die früheren Angaben; der Schmelzpunkt des Myricins wird zu 65⁰ (Boudet und Boissenot), zu 53⁰ (Ettling) und zu 35⁰ (John) angegeben; es soll bei Siedhitze in 200 Thln. Alkohol von 0,84 specif. Gew., oder in 123 Thln. absolutem Alkohol, sowie in 100 Thln. Aether löslich seyn; beim Erkalten scheidet es sich aus diesen Lösungen fast vollständig ab. Das Myricin wurde früher für unverseifbar gehalten, Lewy gab aber an, dass es sich verseifen lasse und dabei Myricinsäure (s. d. Art.) bilde.

In letzter Zeit ist das Myricin genauer von Brodie[1]) untersucht worden; seine Resultate, die wohl als zuverlässig betrachtet werden dürfen, weichen zum Theil wesentlich von den frühern ab.

Das reine Myricin hat die empirische Formel: $C_{92}H_{92}O_4$; seinen Zerlegungsproducten nach lässt es sich ansehen als: $C_{60}H_{61}O + C_{32}H_{31}O_3$, d. i. eine Verbindung des Melessinäthers mit Palmitinsäure, oder als: $C_{60}H_{60} + C_{32}H_{32}O_4$, d. i. eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs, des Melens, mit Palmitinsäurehydrat.

Das Myricin macht einen Bestandtheil des europäischen Bienenwachses aus, und bildet fast die ganze Masse eines solchen von Ceylon.

Wird das Bienenwachs wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, bis eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist der Rückstand unreines Myricin.

Es ist grünlich, nicht krystallinisch, schmilzt bei 64⁰, löst sich schwer in Alkohol; Aether und besonders Steinkohlentheeröl lösen es leicht.

Diese Substanz ist unrein; sie besteht der Hauptmasse nach aus Myricin, gemengt namentlich mit einer Säure, welche wahrscheinlich in die Reihe $HO . C_n H_{n-1} O_3$ gehört, vielleicht $HO . C_{49}H_{48}O_3$, welche Säure aber noch nicht rein erhalten ist.

Um das Myricin rein darzustellen, wird der in Alkohol unlösliche Wachsrückstand in heifsem Aether, am besten mit Zusatz einer geringen Menge Naphta, gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Myricin in federartigen Krystallen aus, während die fremden Beimengungen gelöst bleiben. Durch Umkrystallisiren aus Aether mit Naphta wird dasselbe gereinigt, indem man, um nur die sich zuerst abscheidende Masse zu sammeln, die Flüssigkeit heifs durch ein im Wasserbadtrichter erwärmtes Filter gehen lässt. Das reine Myricin ist krystallinisch, von der Festigkeit des Wachses und schmilzt bei 72⁰.

Verseifung des Myricin. Das Myricin lässt sich nicht durch verdünnte Kalilauge verseifen, wefshalb es früher für unverseifbar gehalten wurde; durch Schmelzen mit Kalihydrat, und selbst schon durch Kochen mit sehr concentrirter Alkalilösung lässt es sich indessen verseifen, besonders wenn man eine Lösung des Alkalis in Weingeist anwendet. Bei Anwendung von gewöhnlichem, noch unreinem Myricin wird hierbei ein Gemenge mehrerer fettsauren Kalisalze mit mehreren nicht sauren Substanzen erhalten. Bei Anwendung von reinem Myricin ($C_{92}H_{92}O_4$)

[1]) Philosoph. Transact. for 1848. I. — Philosoph. Magazin XXXV, p. 244. — Journ. de pharm. [3] XVI, p. 66. — Annal. der Chem. u. Pharm. LXXI, S. 144. — Journ. für. prakt. Chem. XLVIII, S. 385.

zerfällt dieses unter Aufnahme der Elemente des Wasser in eine Säure, Palmitinsäure ($C_{32}H_{31}O_3$), welche mit dem Alkali verbunden ist, und in eine nicht saure Substanz, das Melissin ($C_{60}H_{62}O_2$), welche ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach in die Reihe der Alkohole gehört.

Um das Melissin von den andern Verseifungsproducten zu trennen, wird das alkalische Verseifungsproduct des unreinen Myricins in einer grofsen Menge Wasser gelöst, mit Säure zersetzt, die geschmolzene Fettmasse mit Wasser ausgewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich hauptsächlich Melissin (s. d. Art.) aus, während Palmitinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt. Wird nun von der kalten weingeistigen Lösung der Alkohol abdestillirt bis zum Krystallisationspunkte, so scheidet sich die fette Säure krystallinisch ab. Die zuerst sich absetzenden Krystalle werden mit Kali verseift, die gelöste Kaliseife mit Chlorbaryum gefällt und das getrocknete Barytsalz mit Aether behandelt. Das so gereinigte Barytsalz zersetzt man mit Salzsäure und lässt die abgeschiedene fette Säure wiederholt aus Aether krystallisiren, bis ihr Schmelzpunkt auf 62° gestiegen ist; man hat dann reine Palmitinsäure ($HO . C_{32}H_{31}O_3$).

Bei der Verseifung von rohem Myricin finden sich die beiden Producte der Zerlegung des reinen Myricins, das Melissin und die Palmitinsäure, noch gemengt mit fremden Substanzen, welche theils saurer, theils nicht saurer Natur sind.

Dem Melissin ist ein anderer alkoholartiger Körper beigemengt, der durch fractionirtes Krystallisiren des zuerst in Krystallen anschiefsenden Melissins nur theilweise von ihm zu trennen ist, beim Krystallisiren aus Steinkohlennaphta aber vollständig darin gelöst bleibt. Dieser Körper ist im Aeufsern dem Melissin sehr ähnlich, hat gleiche oder nahezu gleiche procentische Zusammensetzung und einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, der zwischen 72° und 75° schwankt. Diese Substanz wird durch Erhitzen mit Kali-Kalk auch zu einer Säure oxydirt, doch steht die Zusammensetzung dieser Säure, deren Analyse die Zahlen $HO . C_{49}H_{48}O_3$ gab, mit der des alkoholartigen Körpers nicht in dem einfachen Verhältniss, wie diefs bei der Melissinsäure und dem Melissin der Fall ist. Dieser Körper, der vielleicht auch noch Melissin beigemengt enthält, bedarf einer weiteren Untersuchung, ehe man über seine Entstehung und sein Verhalten entscheiden kann.

Dasselbe gilt von einer fetten Säure, welche neben Palmitinsäure bei der Verseifung von rohem Myricin entsteht. Nachdem die Palmitinsäure beim Erkalten der eingedampften weingeistigen Lösung gröfstentheils herauskrystallisirt ist, bleibt in der Mutterlauge neben Palmitinsäure noch eine andere fette Säure zurück, welche leichter löslich ist als jene, daher erst nach ihr krystallisirt. Sie fühlt sich fettig an, ist aber nicht in reinem Zustande dargestellt und daher auch nicht näher untersucht.

Diese fremden, mit dem Melissin und der Palmitinsäure gemengten Substanzen sind unzweifelhaft Verseifungsproducte der im rohen Myricin enthaltenen fremdartigen Bestandtheile; (nach Brodie) vielleicht aus dem Fett gebildet, welchem das Wachs seinen Geruch und seine Klebrigkeit verdankt; doch ist dieses Fett, von Lewy Ceroleïn genannt, kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge.

Durch Erhitzen wird das Myricin zersetzt; bei der trockenen Destillation zeigt sich ein schwacher Geruch nach Buttersäure; war aber das Wachs vollständiger mit Alkohol ausgekocht, so zeigt sich dieser

Geruch in viel geringerem Grade. Bei der Destillation bilden sich fette Säuren, die zuerst, und Kohlenwasserstoffe, welche später übergehen, so dass sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Die hier entstehende fette Säure wurde früher für Margarinsäure gehalten; nach Brodie's genauerer Untersuchung ist es Palmitinsäure, der Zusammensetzung der freien Säure, wie ihrem Schmelzpunkte (62⁰) und Aequivalentengewichte nach. Man erhält sie rein durch Auskochen des rohen Destillats mit Wasser und Verseifen der Fette mit Kali; die Seifenlösung lässt sich dann durch einen Heber leicht von den obenauf schwimmenden, nicht verseiften Kohlenwasserstoffen trennen; sie wird mit Chlorbaryum gefällt und das trockene Barytsalz durch Behandeln mit Aether gereinigt.

Die nicht verseifbaren Kohlenwasserstoffe, von den fetten Säuren durch Verseifen derselben getrennt, und zwischen Papier ausgepresst, schmelzen, aus reinem Myricin dargestellt, bei 56⁰, aus unreinem unter 50⁰. Diese Substanz enthält so noch einen sauerstoffhaltigen Körper beigemengt; wird sie für sich aus Aether wiederholt krystallisirt, so steigt ihr Schmelzpunkt auf 60⁰, ist aber dann noch nicht rein; destillirt man den Kohlenwasserstoff nach dem Auspressen über Kali, presst ihn dann zwischen Papier aus und lässt nun aus Aether krystallisiren, so erhält man einen reinen Kohlenwasserstoff, das Melen, welches weifs und krystallinisch ist, bei 62⁰ schmilzt (Brodie), sonst aber grofse Aehnlichkeit mit dem Reichenbach'schen Paraffin hat, daher auch meistens mit ihm für identisch gehalten wird, während dieses jedoch schon bei 43,5⁰ zu schmelzen beginnt und bei 52,5⁰ vollständig geschmolzen ist. Das Melen gehört zu den Kohlenwasserstoffen, welche mit dem ölbildenden Gase isomer sind; seiner Entstehung nach muss seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{60}H_{60}$ ausgedrückt werden. *Fe.*

Myricinsäure hat Lewy ein bei 60⁰ schmelzendes Product genannt, welches er erhielt, indem er rohes Myricin durch Kochen mit Kalilauge verseifte und die Seife durch Salzsäure zersetzte. Bei der Elementaranalyse erhielt er 77,7 Kohlenstoff, 13,1 Wasserstoff und 9,2 Sauerstoff. Nachdem wir jetzt durch Brodie's Untersuchungen die Natur des Myricins näher kennen, wissen wir, dass die bei seiner Verseifung erhaltene Säure kein einfacher Körper seyn kann, sondern ein Gemenge seyn muss, und zwar sollte es aus reinem Myricin gleiche Aequivalente Melissin und Palmitinsäure enthalten: $C_{60}H_{62}O_2 + C_{32}H_{32}O_4 = C_{92}H_{94}O_6$; diese Zahlen würden 79,5 Kohlenstoff und 13,5 Wasserstoff erfordern. Die bei der Analyse der sogenannten Myricinsäure erhaltenen Zahlen stimmen dagegen genau mit der Formel $C_{92}H_{92}O_8$ (diese giebt nach der Rechnung 77,9 Kohlenstoff und 13,0 Wasserstoff[1]), das wäre 1 Aeq. Melissinsäure + 1 Aeq. Palmitinsäure. Melissinsäure kann aber durch blofses Verseifen des Myricins mit Kalilauge nicht wohl gebildet seyn, deshalb ist es wahrscheinlicher, dass, weil unreines Myricin genommen ward, hier dem Melissin und der Palmitinsäure noch andere fette Säuren beigemengt sind, jedenfalls ist die Myricinsäure Lewy's ein Gemenge, welches Melissin und Palmitinsäure enthalten muss. *Fe.*

[1] Journ. für prakt. Chem., Bd. XXXVI, S. 70; Annales de chim. et phys. [3] April 1845.

Myriospermin; Myriospermyl[1]). Bei einer oberflächlichen Untersuchung des Perubalsamöls, deren Resultate bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft werthlos sind, hat Richter dasselbe in ein, in schwachem Alkohol leichter lösliches Oel »Myriospermin« und in ein darin weniger lösliches »Myroxylin« getrennt. Das Perubalsamöl wird zu dem Ende mit 2 Thln. 75procentigem Alkohol gemengt. In der Ruhe trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten; die obere ist eine Auflösung von Myriospermin in Alkohol; beim Verdampfen der Lösung bleibt das Oel zurück. Es ist weifs, von 1,09 specif. Gew., bricht das Licht stark, riecht angenehm, bei — 16⁰ bis 18⁰ wird es fest, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, selbst in wasserhaltendem, und in Aether. Eine bei 5⁰ gesättigte Lösung des Oels in Alkohol von 75 Proc. giebt bei — 12⁰ bis 15⁰ Krystalle, welche eine Verbindung des Oels und Alkohols sind; diese Krystalle werden schon bei — 6⁰ flüssig; es bilden sich dabei 2 Schichten, eine ölreichere schwere und eine alkoholreichere leichtere. Das Myriospermin ist wohl unreines Cinnamein (s. d. A. in Band II. u. d. A. Perubalsam). *Fe.*

Myriospermsäure nennt Richter eine Säure, welche er darstellte, indem er Myriospermin oder auch Perubalsam mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 8 bis 10 Thln. rectificirtem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme digerirte. Bei Anwendung von Perubalsam erhält man die genannte Säure gemengt mit Myroxylinsäure und andern Körpern. Um sie abzuscheiden, wird von der kalischen Lösung des Perubalsams zuerst der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, so lange sich noch beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle abscheiden. Diese in Wasser schwer löslichen Krystalle werden nach dem Trocknen in einem passenden Apparate erhitzt, um zuerst durch Sublimation, nach Richter's Angabe, die Benzoesäure zu entfernen; sobald sich Fettflecken in dem Papierhut zeigen, der zum Auffangen der Benzoesäurekrystalle dient, wird die Operation unterbrochen und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei Myroxoin zurückbleibt, während Myriospermsäure und Myroxylinsäure sich lösen; die alkoholische Lösung wird bis auf das 4fache Gewicht der gelösten Säuren verdampft und dann mit Kalihydrat neutralisirt; beim Erkalten krystallisirt das myroxylinsaure Kali in spitzigen Krystallen, während das myriospermsaure Kali gelöst bleibt. Durch Lösen des Kalisalzes in Wasser und Fällen mit einer Säure erhält man die betreffenden Säuren als weifse Niederschläge.

Die Myriospermsäure ist silberweifs, krystallisirt in Schüppchen, schmeckt stechend aromatish, lässt sich in einer Retorte destilliren; in einem passenden Apparate vorsichtig erhitzt, sublimirt sie in leichten voluminösen Massen. Sie giebt mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure; durch rauchende Salpetersäure wird sie langsam zersetzt, wobei sich der Geruch nach Bittermandelöl und Zimmt zeigt. Das myriospermsaure Kali ist leicht in Alkohol und Wasser löslich; das Silbersalz ist schwer löslich, selbst in kochendem Wasser.

Nach dem ganzen Verfahren bei der Destillation der sogenannten Myriosperm- und Myroxylinsäure ist es klar, dass hier keine vollständige Trennung verschiedener Säuren möglich ist, und man es hier

[1]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XIII, S. 167.

hauptsächlich, wenn nicht ausschliefslich, mit Zimmtsäure zu thun hat Das sogenannte myriospermsaure Silberoxyd gab von 100 bei der Analyse 48,3 Silberoxyd; danach könnte es ein Gemenge seyn von zimmtsaurem und benzoesaurem Salz; das erstere enthält nämlich 50,6 Proc., das letztere 45,5 Proc. Silberoxyd. Möglicher Weise könnte diese Säure auch Plantamour's Kohlenbenzoesäure seyn (s. d. Art.). Hiegegen spricht aber die so leichte Sublimirbarkeit dieser Säure, welche noch vor der Benzoesäure sublimirt, so dass diese Kohlenbenzoesäure eher in dem sich bildenden Sublimat seyn kann, welches Richter als Benzoesäure bezeichnet. *Fe.*

Myristearinsäure syn. mit Myristinsäure.

Myristicin. Muskatkampfor. Das Stearopten des ätherischen Muskatnussöls. Von John zuerst untersucht. Vielleicht identisch mit Mulder's Muskatblüthkampfor (s. d. Art.).

Das Stearopten scheidet sich aus dem Muskatnussöl in krystallinischen Rinden ab; aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in weissen prismatischen Tafeln, riecht und schmeckt gewürzhaft, ist leichter als Wasser, schmilzt über 100°, und verdampft dann gröfstentheils unzersetzt, wobei sich die Dämpfe an kalten Körpern zu nadelförmigen Krystallen verdichten. Das Stearopten löst sich wenig in kaltem, aber ziemlich leicht in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt, durch rauchende Salpetersäure braun unter Entwickelung eines moschusartigen Geruchs. *Fe.*

Myristin. Myristearin (Berzelius). Sericin. Das in der Muskatbutter aus den Früchten von *Myristica moschata* enthaltene feste, in Alkohol unlösliche Fett; von Playfair zuerst rein dargestellt und untersucht. —

Das reine Myristin ist saures myristinsaures Lipyloxyd: $C_3H_2O . C_{28}H_{27}O_3 + HO . C_{28}H_{27}O_3 = C_{59}H_{57}O_8$. Nach dieser Formel berechnet sich die Zusammensetzung in 100 zu 74,5 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff; aus Playfair's Analysen ergeben sich, nach dem neueren Aequivalentengewicht, im Mittel 74,4 Kohlenstoff und 12,3 Wasserstoff.

Um reines Myristin darzustellen, wird die Muskatbutter mit starkem Alkohol digerirt, und dadurch alles Lösliche entfernt; den noch unreinen Rückstand erhält man durch Auflösen in kochendem Aether und Erkalten des Filtrats krystallisirt; die Krystalle werden zwischen Papier ausgepresst.

Das so erhaltene Myristin ist weifs, seidenglänzend (daher Playfair es Anfangs Sericin nannte), krystallinisch und schmilzt bei 31°, beim Erhitzen liefert es Akrolein und eine fette Säure. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heifsem Alkohol, am leichtesten in heifsem Aether. *Fe.*

Myristinsäure. Myristearinsäure. Sericinsäure. Die fette Säure, welche durch Zerlegung des Myristins entsteht, von Playfair entdeckt. Sie findet sich auch unter den nicht flüchtigen fetten Säuren des Cocusnussöls (Görgey), und im Fett der Insectengattung *Coccus* (Plefs). Die Formel der Myristinsäure ist: HO.

$C_{28}H_{27}O_3$. Man verseift reines Myristin mit starker siedender Kalilauge; es verseift sich leicht, ohne eine dicke, schleimige Masse zu bilden. Die Seife wird einige Male ausgewaschen, dann in kochender wässeriger Lösung durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene fette Säure durch Umschmelzen in Wasser von aller Salzsäure befreit.

Die Myristinsäure ist weifs, krystallinisch; aus Alkohol krystallisirt, zeigt sie einen starken Seidenglanz, schmilzt bei 49°; trocken destillirt, geht der gröfsere Theil der Säure unzersetzt über, ein Theil wird zersetzt. Sie löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, noch leichter in siedendem Aether. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Säure krystallinisch ab. — Gewöhnliche Salpetersäure wird beim Erwärmen mit Myristinsäure zersetzt; es bilden sich dabei nicht weiter untersuchte, in Wasser lösliche Producte; die Zersetzung der fetten Säure erfolgt dabei sehr langsam und unvollständig. *Fe.*

Myristinsaure Salze. Die Myristinsäure bildet Salze von ähnlichen Eigenschaften wie die der andern fetten Säuren; nur die myristinsauren Alkalien unterscheiden sich dadurch, dass ihre wässerigen Lösungen dünnflüssig sind, beim Erkalten nicht gelatiniren und durch Zusatz von gröfseren Mengen Wasser nicht zersetzt und als saure Salze gefällt werden.

Myristinsaures Aethyloxyd, saures: $C_4H_5O \cdot C_{28}H_{27}O_3 + HO \cdot C_{28}H_{27}O_3$. Myristinsäure wird in der Wärme in Alkohol gelöst, und ihre Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt; die Aethylverbindung scheidet sich dann auf der Oberfläche als eine gelbliche, ölartige Schicht ab, welche durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das saure myristinsaure Aethyloxyd ist gelblich, ölartig, von 0,84 specif. Gewicht. Es wird schon durch eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali, leichter durch eine alkalische Lösung von kaustischem Alkali zersetzt.

Myristinsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{28}H_{27}O_3$. Dieses Salz wird durch Fällen des myristinsauren Kalis mit Chlorbaryum erhalten. Es ist weifs, in Wasser und Alkohol kaum löslich.

Myristinsaures Bleioxyd. Durch Fällen von myristinsaurem Kali mit essigsaurem Kali erhält man weifses Bleisalz von wechselnder Zusammensetzung. —

Wird Myristin mit Bleiessig einige Zeit gekocht, oder mehrere Tage bei 100° digerirt, so enthält die Lösung Glycerin und der Rückstand ist ein schweres, weifses, in Wasser unlösliches Pulver, eine Doppelverbindung von 4 Aeq. neutralem myristinsauren Bleioxyd mit 1 Aeq. dreibasichem essigsauren Bleioxyd: $4\,(PbO \cdot C_{28}H_{27}O_3) + 3\,PbO \cdot C_4H_3O_3$.

Myristinsaures Kali: $KO \cdot C_{28}H_{27}O_3$. Freie Myristinsäure wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali digerirt, die Auflösung zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das kohlensaure Kali ungelöst zurückbleibt, während myristinsaures Kali sich löst. Das trockene Salz ist weifs, krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether.

Myristinsaures Kupferoxyd. Durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd dargestellt; ist blassgrün, in Wasser unlöslich; die Verbindung besteht aus Säure, Kupferoxyd und Wasser.

Myristinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{28}H_{27}O_3$. Wird die wässerige Lösung von myristinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, so löst sich das myristinsaure Silberoxyd wieder. Nach dem Trocknen bildet es ein weifses, leichtes Pulver, welches sich am Licht bald färbt; es ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, löst sich aber in wässerigem Ammoniak leicht auf; beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung erhält man das Salz in grofsen, durchsichtigen Krystallen. *Fe.*

Myrolinsäure syn. mit Myronsäure.

Myronsäure. — Nach Bussy[1]) ist der in vielen Cruciferen und besonders in dem schwarzen Senfsamen enthaltene Körper, der in Berührung mit Myrosyn und Wasser Senföl erzeugt, eine eigenthümche in Kali gebundene Säure, welche er Myronsäure (*acide myronique*) nennt. Sie besteht nach ihm aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; sie ist noch nicht analysirt. — Man erhält die Säure durch Zersetzung des myronsauren Kalis (siehe dieses) mittelst Weinsäure, oder des myronsanren Baryts mit Schwefelsäure. Sie bildet einen bitter schmeckenden, sauer reagirenden, farb- und geruchlosen Syrup, der sich in der Hitze leicht zersetzt und sich in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether löst; seine wässerige Auflösung zersetzt sich beim anhaltenden Kochen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. *Wl.*

Myronsaure Salze. — Die Myronsäure giebt, nach Bussy, mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt krystallisirbare mit Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd amorphe Salze, die ohne Geruch und von bitterlichem Geschmack sind. Alle liefern, mit Myrosynlösung gemengt, ätherisches Senföl.

Myronsaures Kali. Ist in dem schwarzen Senfsamen, Meerrettig und anderen Cruciferen enthalten. — Zur Darstellung dieses Salzes wird das bei 100° getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels scharf gepresste Mehl des schwarzen Senfs mit Alkohol von 85° zuerst kalt, dann bei 50 — 60° erschöpft, ausgepresst und darauf mit kaltem oder warmem Wasser ausgezogen. Der zum Syrup verdampfte Auszug wird, zur Abscheidung schleimiger Materien, mit schwachem Alkohol vermischt und das Filtrat verdampft, wo das myronsaure Kali herauskrystallisirt, dessen Krystalle durch Abwaschen mit schwachem Alkohol gereinigt werden (Bussy). — Lässt man, nach Winkler[2]), den Rückstand vom Alkoholauszug der Meerrettigwurzel, nach dem Abdestilliren des Weingeistes, zur Entfernung des Zuckers unter Zusatz von Hefe gähren, so erhält man durch Verdampfen der gegohrenen Flüssigkeit einen bittern Syrup, worin saures myronsaures Kali enthalten ist, sofern eine Myrosynlösung damit Senföl liefert. Simon versuchte die Darstellung dieses Salzes aus schwarzem Senf und Lepage aus den Samen mehrerer anderer Cruciferen, jedoch ohne Erfolg. —

[1]) Journ. de Pharm. 1840. Janv. 39.
[2]) Jahrb. für prakt. Pharm. XXVIII. 89.

Das myronsaure Kali bildet grofse durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind und kühlend bitter schmecken. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° kein Wasser und zersetzt sich in höherer Temperatur, indem es sich aufbläht und einen Rückstand von schwefelsaurem Kali lässt. Salpetersäure löst das Salz auf, beim Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Die wässerige Lösung des myronsauren Kalis wird weder von salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder Sublimat, noch von Barytwasser oder Chlorcalcium gefällt; Weinsäure und Platinchlorid zeigen darin das Kali an. *Wl.*

Myrosyn. In den Samen des weifsen und schwarzen Senfs und wahrscheinlich aller Cruciferen enthaltener, dem Emulsin analoger Körper. — Von Bussy dargestellt [1]. — Zusammensetzung unbekannt.

Man erhält das Myrosyn, nach Bussy, am besten, wenn man weifsen Senf mit kaltem Wasser auszieht, den filtrirten Auszug bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft und vorsichtig mit Alkohol vermischt, wodurch das Myrosyn ausgefällt wird. Es wird in Wasser gelöst und in gelinder Wärme zur Trockne verdampft. — Es ist in seinen äufseren Eigenschaften dem Emulsin sehr ähnlich; es ist in Wasser löslich, die schleimige durchsichtige Lösung schäumt beim Schütteln und wird in der Wärme bei 60°, sowie durch Säuren und Alkohol leicht coagulirt. Es enthält stets noch Kalksalze, sowie Albumin. Seine charakterisische Eigenschaft ist die, dass es durch Wechselwirkung mit dem in dem schwarzen Senf, sowie in anderen Cruciferen enthaltenen schwefelhaltigen Körper — dem myronsaurem Kali — ätherisches Senföl erzeugt. Es ist in dieser Hinsicht nicht ersetzbar durch einen anderen stickstoffhaltigen Körper, denn weder Emulsin aus Mandeln oder anderen den Cruciferen nicht angehörenden Samen, noch Bierhefe veranlassen die Bildung des Senföls, sowenig als Myrosyn oder Hefe aus dem Amygdalin Bittermandelöl abzuscheiden vermag. *Wl.*

Myroxanth. Mit diesem Namen oder auch mit Pikroxanth bezeichnete Müller [2] den gelben Niederschlag, welchen Pikrinsäure in einer Auflösung von Opium hervorbringt. Da dieser Niederschlag nichts Eigenthümliches, sondern nur ein pikrinsaures Salz einer der im Opium enthaltenen organischen Basen ist, so verdient er auch keine besondere Benennung. *Wl.*

Myroxocarpin ist ein eigenthümlicher, den Harzen sich anreihender Stoff, welchen Stenhouse [3] aus dem weifsen peruanischen Balsam dargestellt hat, der in Centralamerika besonders in Sonsonate durch Auspressen der innern Fruchttheile von *Myrospermum pubescens* gewonnen wird. Die Bereitung besteht einfach darin, dass man den Balsam mit schwachem Spiritus auszieht, bei dessen Verdunstung sich Krystalle abscheiden, die durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt werden.

[1] Journ. de pharm. 1840. Janv. 39.
[2] Archiv d. Pharm. VX, 90.
[3] Pharmaceutical Journal, X, 290. — Annal. d. Chem. u. Pharm., LXXVII, 306.

Das Myroxocarpin hat nach dem Trocknen in der Leere die Formel $C_{48}H_{35}O_6$. Es bildet zolllange, farblose, glänzende Krystalle. In Wasser ist es unlöslich, aber leichtlöslich in heifsem Alkohol und Aether. Die Auflösungen haben keinen Geschmack und sind neutral. Bei + 150° schmilzt es und bildet ein völlig durchsichtiges Glas, welches beim Abkühlen nicht mehr krystallisirt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es zum Theil, die gröfsere Menge aber verwandelt sich unter Entwickelung von Essigsäure in ein unkrystallisirbares Harz. Weder Alkalien noch verdünnte Säuren zeigen beim Kochen eine Wirkung auf das Myroxocarpin; concentrirte Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure und einen harzartigen Körper, aber keine Pikrinsalpetersäure; Chlor wirkt langsam darauf ein und erzeugt einen harzartigen Körper mit veränderlichem Chlorgehalt. *Wp.*

Myroxoin nennt Richter einen von ihm aus dem Perubalsam dargestellte, aber nicht weiter untersuchten Körper. Die alkalische Flüssigkeit, aus der sich beim Schütteln von Perubalsam mit wässeriger Kalilauge das Perubalsamöl abgeschieden hat, wird verdünnt und mit Salzsäure fast vollständig ausgefällt; das vom Niederschlage Abfiltrirte verdampft und mit Aether ausgezogen, der unlösliche Rückstand dann durch Salzsäure vollständig zersetzt, und mit kaltem Alkohol ausgewaschen; dabei bleibt unreines Myroxoin zurück, welches mit Wasser oder Alkohol ausgekocht wird; beim Verdampfen der siedenden Lösung erhält man nun das Myroxoin in kleinen Nadeln krystallisirt. Von seinen Eigenschaften ist nichts angegeben, als dass es sich mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. *Fe.*

Myroxylin oder Myroxyl nennt Richter nach der beim »Myriospermin« angeführten, mangelhaften Untersuchung den in schwachem Alkohol schwerer löslichen Theil des Perubalsamöls, welcher sich abscheidet, wenn man 1 Thl. Perubalsamöl mit 2 Thln. Alkohol von 75 Proc. mischt; durch mehrmaliges Schütteln mit 75procentigen Alkohol wird dieses Oel gereinigt; man löst es zuletzt bei gelinder Wärme in absolutem Alkohol und lässt die Lösung bei 0° stehen, wobei sich noch unreines Oel abscheidet; die zurückbleibende Lösung wird dann mit Wasser gemischt und der Alkohol verdampft. Das Myroxylin ist fest, schmilzt bei + 6°, hat ein specifisches Gewicht von 1,1 und löst sich leicht in Alkohol. Aus der Lösung in 2 Thln. absolutem Alkohol scheiden sich unter — 6° blumenkohlähnliche Krystalle ab, welche nahezu gleiche Gewichte Alkohol und Myroxylin enthalten sollen; sie schmelzen bei höherer Temperatur, wobei sich zwei Schichten bilden. Das Myroxylin ist wohl unreines Metacinnamein (s. d. A. Perubalsam). *Fe.*

Myroxylinsäure. Sie entsteht neben einem harzartigen Körper durch Zersetzung des Myroxylins mit Kalihydrat. Richter stellte sie dar aus Perubalsam nach der bei der Myriospermsäure angeführten Methode, wobei das myroxylinsaure Kali zuerst krystallisirt erhalten wird. Durch Zersetzung desselben mit Säure und Umkrystallisiren erhält man die freie Säure in silberweifsen länglichen Blättchen, anfangs fast geschmacklos, später stechend schmeckend. Diese Säure ist ziemlich löslich in kochendem, fast unlöslich in kaltem Wasser; sie löst sich in Alkohol, lässt sich bei höherer Temperatur destilliren; mit

Schwefelsäure giebt sie eine gepaarte Säure; mit rauchender Salpetersäure schwach erwärmt, bildet sich ein wie Bittermandelöl riechendes Oel.

Diese Myroxylinsäure muss der Darstellung und dem Verhalten nach reine oder fast reine Zimmtsäure seyn, womit auch die Zusammensetzung des sogenannten myroxylinsauren Silberoxyds übereinstimmt, in welchem Richter 45,7 Silberoxyd fand; das zimmtsaure Silberoxyd enthält 45,5 Silberoxyd. *Fe.*

Myroxylsäure (Berzelius) syn. mit Kohlenbenzoesäure. (Bd. IV. S. 449.).

Myrrhe heifst der erhärtete Saft von *Balsamodendron Myrrha Ehrenb.*, einem in Arabien wachsenden und zu den Amyrideen gehörenden Baume, und von *Balsamodendron Kataf Ehrenb.*, einer Spielart desselben. Er dringt aus der Rinde dieser Bäume in öligen, gelblichweifsen Tropfen hervor, welche an der Luft allmälig dunkler, dickflüssiger und endlich ganz hart werden.

Im Handel unterscheidet man mehrere Sorten Myrrhe. Die ausgelesene Myrrhe (*Myrrha electa*) bildet Stücke von ungleicher Gröfse und Gestalt, welche halbdurchsichtig, äufserlich mehr oder weniger braun gefärbt sind und ein mattes, bestäubtes Ansehen haben. Die Oberfläche derselben ist uneben, mit Höhlungen versehen, die durch das Zusammenhaften mehrerer erhärteter Tropfen gebildet werden. Sie sind spröde. Der Bruch ist uneben, wachsglänzend, mit weifslichen Adern durchzogen. Der Geruch der Myrrhe ist balsamisch, der Geschmack derselben gewürzhaft bitter.

Die *Myrrha naturalis* besteht aus den unreinen Stücken, welche dunkler gefärbt und meist undurchsichtig sind.

Mit dem Namen *Myrrha alba* belegt Martius eine Sorte Myrrhe, welche dem Ammoniakgummi ähnlich ist und sich in weifslichen, kugligen oder eckigen Stücken, die auf dem Bruche muschlig sind, der gewöhnlichen Myrrhe mehr oder weniger beigemischt findet.

Eine vierte Sorte ist die *Myrrha Indica* oder *nova*. Sie bildet unregelmäfsige, undurchsichtige, tropfenartige Stücke, die bis zu drei Zoll dick sind. Ihre Farbe ist bräunlichweifs, grünlich, oder fast schwarz, der Geschmack myrrhenartig, nur bitterer, der Geruch ebenso.

Die Myrrhe ist von mehreren Chemikern untersucht. Nach Braconnot und Brandes besteht sie aus:

	Braconnot.	Brandes.
Harz	23,0	27,8
Aetherischem Oel . . .	2,5	2,6
Gummi	46,0	54,4
Pflanzenschleim	12,0	9,3
Salzen (Kali mit Schwefel-, Benzoe-, Aepfel- und Essig-Säure	—	1,4
Fremden Einmengungen .	—	1,6

Das flüchtige Oel der Myrrhe ist farblos, dünnflüssig und giebt derselben den eigenthümlichen Geruch und Geschmack. An der Luft verdickt es sich allmälig zu einem Firniss. Dabei scheint sich Ameisensäure zu bilden, wenigstens fanden Bley und Diesel diese Säure in

dem bei der Bereitung des Oels mit überdestillirenden Wasser und je ärmer die Myrrhe an dem flüchtigen Oele ist, desto stärker reagirt sie sauer. Sie sind der Meinung, dass Brandes diese Säure mit Benzoesäure verwechselt habe, welche er unter den Bestandtheilen der Myrrhe angeführt hat. Mit Spiritus lässt sich das Oel nicht überdestilliren. In Alkohol, Aether und fetten Oelen ist es auflöslich, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verbindet es sich zu rothen Flüssigkeiten, die sich mit Wasser trüben.

Das Harz der Myrrhe, mit Alkohol ausgezogen, lässt sich, nach Entfernung desselben, durch Aether in zwei Harze zerlegen. Letzterer nimmt nämlich daraus ein rothgelbes, schleimiges, allmälig erhärtendes Harz auf, welches anfangs wenig, hernach aber sehr stark bitter und scharf schmeckt. Es ist in Terpentinöl auflöslich, auch etwas in fetten Oelen. Von Ammoniak wird es zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst. Das in Aether unlösliche Harz ist braungelb, halbdurchsichtig, spröde, schmilzt in der Wärme und hat weder Geruch noch Geschmack. Es wird von Terpentinöl und fetten Oelen nur wenig aufgelöst, dagegen löst es sich in Aetzkali und Ammoniak und giebt mit Baryterde eine in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung.

Nach Ausziehung des Harzes mit Alkohol bleibt das Gummi als weifsgraues Pulver zurück, welches hintennach gewürzhaft schmeckt. Mit Wasser giebt es eine schleimige Auflösung, welche von Alkohol, Kalihydrat, Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen weifs gefällt wird. Salpetersäure bildet daraus unter heftiger Einwirkung Aepfelsäure, Oxalsäure und einen Bitterstoff, aber keine Schleimsäure. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich aus dem Gummi viel essigsaures Ammoniak.

Ruickoldt hat die *Myrrha nova* untersucht. Er giebt folgende Resultate an: Aetherisches Oel 2,183, Harz 44,760, Gummi 40,818, Wasser 1,475, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia 3,650, etwas Gyps und Eisenoxyd.

Um das Wasser zu bestimmen, wurde die Myrrhe in einem knieförmig gebogenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Das Verflüchtigte reagirte schwach sauer.

Das ätherische Oel liefs sich durch Destillation mit Wasser nicht gewinnen, weil es sich wahrscheinlich während derselben schon verharzte. Als die Myrrhe mit dem Zwanzigfachen ihres Gewichts an Wasser in einer Retorte so lange erhitzt worden, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, zeigte sich beim Erkalten des Apparats im obern Theile der Retorte und in der Wölbung der Vorlage ein Ueberzug von einer weifslichen, harzartigen Substanz, die nach einiger Zeit erhärtete. Sie war in Alkohol vollständig, in Aether und Aetzkali gröfstentheils auflöslich; Essigsäure wirkte wenig darauf ein, Salpetersäure bildete damit eine schwarzbraune Masse.

Die übergegangene Flüssigkeit war milchig und setzte gelbliche Flocken, aber kein Oel ab.

Die Myrrhe selbst hatte sich beim Kochen mit dem Wasser fast ganz aufgelöst. Beim Filtriren blieb nur ein geringer Rückstand. Das fast klare Filtrat hinterliefs beim Abdampfen ein bräunliches Extract, welches durch wiederholte Behandlung mit Alkohol krümlich wurde. Der alkoholische Auszug gab beim Verdampfen des Alkohols einen weichen, harzartigen Rückstand, welcher sich in Alkohol fast ganz wieder

löste. Die Auflösung wurde durch Wasser nicht gefällt und reagirte sauer. Aether wirkte auf diese harzartige Substanz fast gar nicht ein; von Salpetersäure wurde sie zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit aufgelöst.

Da sich das ätherische Oel durch Destillation der Myrrhe mit Wasser nicht gewinnen liefs, so wurde ein alkoholischer Auszug derselben so lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte dicklich geworden war. Diesem wurde Wasser zugesetzt und die Destillation von Neuem begonnen, wobei mit den Wasserdämpfen ein hellgelbes Oel überging. Es war dünnflüssig, schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, roch und schmeckte stark nach Myrrhe und löste sich in Alkohol und Aether leicht auf. An der Luft wurde es bald dickflüssig und färbte sich dunkler.

Ruickoldt fand die Zusammensetzung dieses Oels, welches er Myrrhol nennt $= C_{22}\,H_{16\frac{1}{2}}\,O_2$. Es kommt dem Colophon und der Sylvinsäure sehr nahe.

Das Harz der Myrrhe wurde erhalten durch Abdampfen des weingeistigen Auszugs derselben in einem Destillationsapparate. Der Rückstand war rothbraun, durchsichtig, spröde und von muschligem Bruche. Das Harz schmolz zwischen $+ 90—95^0$; weiter erhitzt stiefs es myrrhenartig riechende Dämpfe aus und verbrannte mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes. In Aether war es völlig auflöslich, in Weingeist löste es sich aber nur theilweise wieder auf. Diese Lösung gab mit Wasser eine weifse Trübung, welche Lackmus nicht röthete.

Ruickoldt nennt dies Harz Myrrhin. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24}\,H_{16}\,O_5$.

Aus der Darstellung desselben geht hervor, dass es noch ätherisches Oel enthält.

Wurde dies Harz in einer Glasröhre bei $+ 168^0$ so lange im Schmelzen erhalten, als es noch schäumte, so entwickelte sich eine klare, stark sauer riechende und schmelzende Flüssigkeit. Der Rückstand war nach dem Erkalten dunkelrothbraun, glänzend und spröde, fast ohne Geruch und Geschmack. Er löste sich in Aether fast ganz auf, ebenso in Alkohol. Die letztere Auflösung trübte sich mit Wasser und reagirte sauer. Salpetersäure färbte sich mit dem Harze violett, beim Erwärmen gelb, Schwefelsäure löste dasselbe mit rothbrauner Farbe.

Ruickoldt nennt dies geschmolzene Harz wegen seiner sauren Reaction Myrrhinsäure. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24}\,H_{16}\,O_4$. Es enthielte demnach weniger Sauerstoff, als das indifferente Harz, woraus es entstanden.

Das Gummi der Myrrhe blieb nach Extraction derselben mit Alkohol als gelbliches, leicht zerreibliches Pulver zurück, das nur noch wenig nach Myrrhe schmeckte und roch. Es löste sich in kaltem, leichter in kochendem Wasser mit Hinterlassung von Unreinigkeiten auf. Die filtrirte Auflösung coagulirte beim Kochen nicht und zeigte mit Jod keine Reaction auf Amylum. Sie wurde von Weingeist getrübt. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab damit einen weifsen, im Uebermaafs löslichen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen weifsen, im Uebermaafs unlöslichen Niederschlag. Von Bleizucker und Bleiessig wurde sie weifs gefällt; mit Eisenchlorid und Borax entstand darin ein durchsichtiger, gallertartiger Niederschlag. Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Gummi in Schleimsäure und ein wenig Oxalsäure.

dem bei der Bereitung des Oels mit überdestillirenden Wasser und je ärmer die Myrrhe an dem flüchtigen Oele ist, desto stärker reagirt sie sauer. Sie sind der Meinung, dass Brandes diese Säure mit Benzoesäure verwechselt habe, welche er unter den Bestandtheilen der Myrrhe angeführt hat. Mit Spiritus lässt sich das Oel nicht überdestilliren. In Alkohol, Aether und fetten Oelen ist es auflöslich, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verbindet es sich zu rothen Flüssigkeiten, die sich mit Wasser trüben.

Das Harz der Myrrhe, mit Alkohol ausgezogen, lässt sich, nach Entfernung desselben, durch Aether in zwei Harze zerlegen. Letzterer nimmt nämlich daraus ein rothgelbes, schleimiges, allmälig erhärtendes Harz auf, welches anfangs wenig, hernach aber sehr stark bitter und scharf schmeckt. Es ist in Terpentinöl auflöslich, auch etwas in fetten Oelen. Von Ammoniak wird es zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst. Das in Aether unlösliche Harz ist braungelb, halbdurchsichtig, spröde, schmilzt in der Wärme und hat weder Geruch noch Geschmack. Es wird von Terpentinöl und fetten Oelen nur wenig aufgelöst, dagegen löst es sich in Aetzkali und Ammoniak und giebt mit Baryterde eine in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung.

Nach Ausziehung des Harzes mit Alkohol bleibt das Gummi als weifsgraues Pulver zurück, welches hintennach gewürzhaft schmeckt. Mit Wasser giebt es eine schleimige Auflösung, welche von Alkohol, Kalihydrat, Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen weifs gefällt wird. Salpetersäure bildet daraus unter heftiger Einwirkung Aepfelsäure, Oxalsäure und einen Bitterstoff, aber keine Schleimsäure. Bei der trockenen Destillation entwickelt sich aus dem Gummi viel essigsaures Ammoniak.

Ruickoldt hat die *Myrrha nova* untersucht. Er giebt folgende Resultate an: Aetherisches Oel 2,183, Harz 44,760, Gummi 40,818, Wasser 1,475, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia 3,650, etwas Gyps und Eisenoxyd.

Um das Wasser zu bestimmen, wurde die Myrrhe in einem knieförmig gebogenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Das Verflüchtigte reagirte schwach sauer.

Das ätherische Oel liefs sich durch Destillation mit Wasser nicht gewinnen, weil es sich wahrscheinlich während derselben schon verharzte. Als die Myrrhe mit dem Zwanzigfachen ihres Gewichts an Wasser in einer Retorte so lange erhitzt worden, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen war, zeigte sich beim Erkalten des Apparats im obern Theile der Retorte und in der Wölbung der Vorlage ein Ueberzug von einer weifslichen, harzartigen Substanz, die nach einiger Zeit erhärtete. Sie war in Alkohol vollständig, in Aether und Aetzkali gröfstentheils auflöslich; Essigsäure wirkte wenig darauf ein, Salpetersäure bildete damit eine schwarzbraune Masse.

Die übergegangene Flüssigkeit war milchig und setzte gelbliche Flocken, aber kein Oel ab.

Die Myrrhe selbst hatte sich beim Kochen mit dem Wasser fast ganz aufgelöst. Beim Filtriren blieb nur ein geringer Rückstand. Das fast klare Filtrat hinterliefs beim Abdampfen ein bräunliches Extract, welches durch wiederholte Behandlung mit Alkohol krümlich wurde. Der alkoholische Auszug gab beim Verdampfen des Alkohols einen weichen, harzartigen Rückstand, welcher sich in Alkohol fast ganz wieder

löste. Die Auflösung wurde durch Wasser nicht gefällt und reagirte sauer. Aether wirkte auf diese harzartige Substanz fast gar nicht ein; von Salpetersäure wurde sie zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit aufgelöst.

Da sich das ätherische Oel durch Destillation der Myrrhe mit Wasser nicht gewinnen liefs, so wurde ein alkoholischer Auszug derselben so lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte dicklich geworden war. Diesem wurde Wasser zugesetzt und die Destillation von Neuem begonnen, wobei mit den Wasserdämpfen ein hellgelbes Oel überging. Es war dünnflüssig, schwerer als Alkohol, leichter als Wasser, roch und schmeckte stark nach Myrrhe und löste sich in Alkohol und Aether leicht auf. An der Luft wurde es bald dickflüssig und färbte sich dunkler.

Ruickoldt fand die Zusammensetzung dieses Oels, welches er Myrrhol nennt $= C_{22} H_{16½} O_2$. Es kommt dem Colophon und der Sylvinsäure sehr nahe.

Das Harz der Myrrhe wurde erhalten durch Abdampfen des weingeistigen Auszugs derselben in einem Destillationsapparate. Der Rückstand war rothbraun, durchsichtig, spröde und von muschligem Bruche. Das Harz schmolz zwischen $+ 90—95^0$; weiter erhitzt stiefs es myrrhenartig riechende Dämpfe aus und verbrannte mit Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes. In Aether war es völlig auflöslich, in Weingeist löste es sich aber nur theilweise wieder auf. Diese Lösung gab mit Wasser eine weifse Trübung, welche Lackmus nicht röthete.

Ruickoldt nennt dies Harz Myrrhin. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24} H_{16} O_5$.

Aus der Darstellung desselben geht hervor, dass es noch ätherisches Oel enthält.

Wurde dies Harz in einer Glasröhre bei $+ 168^0$ so lange im Schmelzen erhalten, als es noch schäumte, so entwickelte sich eine klare, stark sauer riechende und schmelzende Flüssigkeit. Der Rückstand war nach dem Erkalten dunkelrothbraun, glänzend und spröde, fast ohne Geruch und Geschmack. Er löste sich in Aether fast ganz auf, ebenso in Alkohol. Die letztere Auflösung trübte sich mit Wasser und reagirte sauer. Salpetersäure färbte sich mit dem Harze violett, beim Erwärmen gelb, Schwefelsäure löste dasselbe mit rothbrauner Farbe.

Ruickoldt nennt dies geschmolzene Harz wegen seiner sauren Reaction Myrrhinsäure. Die Zusammensetzung desselben fand er $= C_{24} H_{16} O_4$. Es enthielte demnach weniger Sauerstoff, als das indifferente Harz, woraus es entstanden.

Das Gummi der Myrrhe blieb nach Extraction derselben mit Alkohol als gelbliches, leicht zerreibliches Pulver zurück, das nur noch wenig nach Myrrhe schmeckte und roch. Es löste sich in kaltem, leichter in kochendem Wasser mit Hinterlassung von Unreinigkeiten auf. Die filtrirte Auflösung coagulirte beim Kochen nicht und zeigte mit Jod keine Reaction auf Amylum. Sie wurde von Weingeist getrübt. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab damit einen weifsen, im Uebermaafs löslichen, salpetersaures Quecksilberoxyd einen weifsen, im Uebermaafs unlöslichen Niederschlag. Von Bleizucker und Bleiessig wurde sie weifs gefällt; mit Eisenchlorid und Borax entstand darin ein durchsichtiger, gallertartiger Niederschlag. Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Gummi in Schleimsäure und ein wenig Oxalsäure.

Die Myrrhe ist mancherlei Verfälschungen unterworfen. Zuweilen findet sich arabisches oder Senegal-Gummi darunter, welchem durch einen Ueberzug mit Myrrhentinctur Farbe und Geschmack ertheilt ist. Diese Verfälschung lässt sich erkennen durch die vollständige Auflöslichkeit des Gummis in Wasser. Eine zweite Verfälschung ist die mit Myrrhoid (s. d. Art.). Diese erkennt man daran, dass der alkoholische Auszug des Myrrhoids durch rauchende Salpetersäure nicht violett gefärbt wird, wie die Tinctur der echten Myrrhe. Beigemengtes Bdellium, welches sonst mit der Myrrhe grofse Aehnlichkeit hat, verräth sich durch den Mangel derselben Reaction. *Wp.*

Myrrhenöl
Myrrhenharz
Myrrhin
Myrrhinsäure } s. Myrrhe.

Myrrhoid nennt Planche eine der Myrrhe (vergl. d. Art.) ähnliche Substanz, welche sich dieser zuweilen beigemengt findet. Sie bildet unregelmäfsige, warzige oder gestreifte Thränen und ist entweder braungelb, undurchsichtig, mit graulichem Staube bedeckt, oder braunroth, durchscheinend, glätter und von glasigem Bruche. Der Geruch der Myrrhe fehlt ganz und lässt sich von den Stücken, die ihn durch längeres Liegen bei echter Myrrhe angenommen haben, durch blosses Eintauchen in verdünnten Alkohol entfernen. Der Geschmack ist bitter, scharf pfefferartig und hält lange an.

Das Myrrhoid wird von Wasser klar aufgelöst. Die fast farblose Auflösung setzt jedoch in der Ruhe etwa 3 Proc. einer gelben, weichen Substanz ab, welche sich in Wasser nicht wieder auflöst. Sie schmeckt sehr bitter und scharf, röthet Lackmuspapier und wird durch Alkohol in weifsen Flocken gefällt; in der Wärme und im Sonnenlichte wird sie trübe. Beim Abdampfen hinterlässt sie eine gelbe, durchscheinende Substanz, welche sich in kaltem Wasser vollständig wieder auflöst.

Alkohol zieht aus dem Myrrhoid etwa 10 Pro. eines Körpers aus, welchen Planche Myrrhoidin nennt. Was der Alkohol vom Myrrhoid ungelöst lässt, löst sich in Wasser vollkommen und bildet damit eine Mucilago von gröfserer Consistenz als arabisches Gummi. Das Myrrhoidin bleibt beim Abdampfen des alkoholischen Auszugs als ein gelber sehr bitter und scharf schmeckender Körper zurück, welcher Terpentinconsistenz hat und sich in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in Terpentinöl leicht auflöst. Fette Oele wirken nicht darauf ein.

In der Wärme schmilzt das Myrrhoidin, es lässt sich aber nicht entzünden. Die Auflösung desselben in Wasser ist neutral und giebt mit essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Kupfervitriol und Zinnchlorür keine Niederschläge, von Eisenvitriol wird sie getrübt, von Gerbstoff weifs gefällt. In Aetzkali und Ammoniak löst sich das Myrrhoidin; die Lösung wird durch Salpetersäure grün. Salzsäure löst dasselbe mit gelber, später brauner Farbe auf; die Lösung wird durch Wasser in zähen Flocken gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Myrrhoidin ebenfalls aufgenommen, zugleich aber auch dunkel gefärbt. Wasser schlägt aus der Auflösung dunkle Flocken nieder. Salpetersäure löst das Myrhoidin ohne Gasentwickelung auf; die Lösung

wird durch wenig Wasser getrübt, durch gröfsern Zusatz wieder klar.

Der harzartige Körper, welcher sich in der Ruhe aus der Lösung des Myrrhoids in Wasser absetzt, scheint ein Hydrat des Myrrhoidins zu seyn.

Aether zieht aus dem Myrrhoid Spuren einer öligen, Papier befleckenden, harzähnlichen Substanz aus, welche sich aber in Wasser auflöst und demnach auch Myrrhoidin zu seyn scheint. *Wp.*

Myrrhoidin s. Myrrhoid.

Myrrhol s. Myrrhe.

N.

Nachtschattensäure, Solaninsäure ist eine noch problematische Säure, welche sich, nach Peschier, in allen Nachtschattenarten (*Solanum*) finden soll. Vermuthlich hat er es bei seinen Untersuchungen mit Aepfelsäure zu thun gehabt. *Wp.*

Nadeleisenerz pflegt man den in nadelförmigen Krystallen auftretenden Brauneisenstein zu nennen. Ein strahlig krystallinischer Brauneisenstein von Oberstein, sogenannter Lepidokrokit, besteht, nach v. Kobell, aus 90,53 Eisenoxyd und 9,47 Wasser; in einem zu deutlichen Krystallen ausgebildeten Nadeleisenerze von der Grube Restoomel bei Lostwithiel in England fand Yorke 89,95 Eisenoxyd, 10,07 Wasser, 0,82 Kieselerde und 0,16 Manganoxyd. Beide Analysen entsprechen sehr nahe der Formel $Fe_2O_3 . HO$, welche 89,89 Eisenoxyd und 10,11 Wasser erfordert. Das Nadeleisenerz krystallisirt in rhombischen Säulen von 130° 27′. Dieselbe Gestalt, nur meist tafelförmig ausgebildet, besitzt der Göthit, welcher, nach v. Kobell, aus 86,35 Eisenoxyd, 11,38 Wasser, 0,51 Manganoxyd, 0,85 Kieselerde und 0,90 Kupferoxyd besteht. Dies entspricht nicht genau der Formel $Fe_2O_3 . HO$, sondern eher $Fe_2O_3 . HO + 2Fe_2O_3 . 3HO$, wonach die Zusammensetzung 87,74 Eisenoxyd und 12,26 Wasser seyn sollte. Der gewöhnliche Brauneisenstein (brauner Glaskopf) hat die Zusammensetzung $2Fe_2O_3 . 3HO$. Vielleicht dürfte also der Göthit das vermittelnde Glied zwischen diesem und dem Nadeleisenerz ausmachen. *Th. S.*

Nadelerz. Das Nadelerz von Beresow in Sibirien besteht, nach Frick's [1]) Analyse, aus 16,61 Schwefel, 36,45 Wismuth, 36,05 Blei und 10,59 Kupfer (99,70), woraus sich die Formel $3Cu_2S . Bi_2S_3 + 2(3PbS . Bi_2S_3)$ ableiten lässt. Es ist dies die Formel des Bournonit, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Sb_2S_3 anstatt Bi_2S_3 auftritt. Da Wismuthglanz, Bi_2S_3, und Antimonglanz, Sb_2S_3, isomorph sind, so lässt sich hieraus auf die Isomorphie von Nadelerz und Bournonit schliefsen. Ersteres ist bisher nicht in so deutlichen Krystallen vor-

[1]) Annalen der Physik, Bd. XXXI, S. 529.

gekommen, dass dies durch Beobachtung hat bestätigt werden können. So viel lässt sich jedoch an den nadelförmigen Krystallen des Nadelerzes wahrnehmen, dass sie jedenfalls wie die des Bournonit zum rhombischen Systeme gehören. — Stahlgrau bis schwärzlich grau; metallglänzend. Nicht selten licht kupferroth oder gelblich angelaufen. Spec. Gew. = 6,75. Weniger hart als Kalkspath. Findet sich in Quarz eingewachsen auf einigen Gruben der oben genannten Gegend. Auch zu Ullersreuth im Voigtlande und bei Schwarzenberg im Sächsischen Erzgebirge ist Nadelerz vorgekommen, an ersterem Orte in Brauneisenstein eingewachsen. *Th. S.*

Näpfchenkobalt i. e. Arsenik.

Nagelfluhe (Nagelflue) nennt man in der Schweiz ein durch die grofse Mannigfaltigkeit der darin vorkommenden Geschiebe ausgezeichnetes Conglomerat, welches zur Molasse-Gruppe gehört. Besonders mächtig tritt es im Rigi auf. Die aus der bindenden Grundmasse ähnlich wie Nagelköpfe hervorragendeu Geschiebe haben die Veranlassung zu obiger Benennung gegeben. *Th. S.*

Nancysäure, Zuminsäure [1]) nannte Braconnot eine von ihm für eigenthümlich gehaltene Säure, von der jedoch Vogel und L. Gmelin gezeigt haben, dass sie im reinen Zustande nichts anderes sey, als Milchsäure. Sie bildet sich durch Gährung in einer Abkochung von Reis, Bohnen, Erbsen, Brechnüssen, im Runkelrübensaft; sie ist ferner in dem sogenannten Sauerkraute enthalten, endlich auch in der Gerberbrühe oder Schwellfarbe, d. h. in derjenigen sauren Flüssigkeit, die zum Schwellen der Häute dient und durch Einweichen der ausgegerbten Lohe in Wasser erhalten wird. In letzterer findet sie sich hauptsächlich an Kalk- und Talkerde gebunden. Braconnot stellte sie daraus nach folgendem Verfahren dar: die Flüssigkeit wird mit Eiweifs geklärt, hierauf zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann einige Tage der Ruhe überlassen. Die sich ausscheidenden, braun gefärbten Krystalle von nancysaurer Kalk- und Talkerde werden zwischen Leinen gepresst. Dann bringt man sie durch Erwärmen und Zusatz von etwas Wasser zum Schmelzen, lässt wieder krystallisiren und presst von Neuem aus. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis die Salze fast entfärbt sind. Sie werden nun wieder in heifsem Wasser aufgelöst. Die Auflösung vermischt man erst mit etwas Thonerdehydrat, dann mit Thierkohle und filtrirt noch warm. Aus dem farblosen Filtrate wird die Talkerde durch Kalkhydrat, und aus der jetzt nur Kalkerdesalz enthaltenden Flüssigkeit die Kalkerde durch Oxalsäure abgeschieden. Nach dem Verdunsten des vom oxalsauren Kalke getrennten Filtrats bleibt die Säure als eine farblose, klebrige, unkrystallisirbare Masse zurück. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird bei einer den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigenden Temperatur unter Verbreitung stechender Dämpfe zersetzt. Mit Kali, Natron, Ammoniak, Thonerde, Baryt, Strontian und Bleioxyd liefert sie zerfliefsliche Salze, krystallisirbare hingegen mit Mangan, Nickel, Quecksilber, Silber, Kupfer, Eisen und Zink. *Wp.*

Naphaöl syn. mit Neroliöl s. d.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys., [2] L, p. 396. — Journ. f. prakt. Chem., XVI, p. 75.

Naphduen nennt Gerhardt die Zersetzungsproducte des Naphtalins, welche im Ganzen 10 Aeq. Wasserstoff + Chlor oder Brom enthalten, bei den Chlorverbindungen z. B. die Naphtylchlorüre mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff. *Fe.*

Naphta ist eine Benennung des Steinöls. Mit dem Namen „Naphtha" hat man früher aber auch andere leichte, dünnflüssige, starkriechende Substanzen belegt. Der Schwefeläther z. B. hiess *Naphtha vitrioli*, der Essigäther *Naphtha aceti*, der Salpeteräther *Naphtha nitri* u. s. w. Noch jetzt werden diese Namen von Aerzten bei ihren Verordnungen nicht selten benutzt. *Wp.*

Naphtadil s. Harze, Fossile.

Naphtalamid syn. mit Phtalamid (s. d. Art.).

Naphtalan, Naphtalen, Naphtalin sind nach Laurent's Bezeichnungsweise die Naphtalinverbindungen, in welchen $5^1/_2$, $6^1/_2$ oder $7^1/_2$ Aeq. Wasserstoff durch Chlor oder analoge Körper ersetzt sind. *Fe.*

Naphtalas, Naphtales, Naphtalis, Naphtalos, Naphtalus sind, nach der älteren Bezeichnung von Laurent, die Verbindungen des Naphtalins, in welchen 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff durch Chlor u. s. w. ersetzt sind, es wurden die Worte Chlor, Brom, Nitro u. s. w. vorgesetzt.

Jetzt bezeichnet Laurent damit die Verbindungen des Naphtalins, welche 6, 7 oder 8 Aeq. Chlor u. s. w. enthalten, setzt aber nur die Sylbe Chlo (nicht Chlor) vor, so dass also Chlonaphtalas nach der späteren Nomenclatur etwas sehr verschiedenes ist von Chlornaphtalas der früheren (s. darüber Naphtalin, Umwandlungen). *Fe.*

Naphtalasoxyd, vielleicht Naphtyloxyd, s. Naphtylnitrür. *Fe.*

Naphtalen syn. mit Naphtalin.

Naphtalidam syn. mit Naphtylamin.

Naphtalidam-Carbamid hat Delbos ein Zersetzungsproduct des oxalsauren Naphtylamins genannt (s. Naphtylaminsalze). *Fe.*

Naphtalid. So bezeichnen Mitscherlich und darnach Löwig diejenigen Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen weniger als 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind. *Fe.*

Naphtalidin syn. mit Naphtylamin.

Naphtalin. Empirische Formel: $C_{20}\,H_8$; rationelle Formel: $(C_{20}H_7)H$, Naphtylwasserstoff (Kolbe). Syn. Steinkohlentheercampher; Naphtum oder Naphtalen (Laurent); Zwei-Fünftel Kohlenwasserstoff, Dekaoctyl (Berzelius); Normal-Naphtalen (Gerhardt).

Das Napthalin ist ein Kohlenwasserstoff, ein Product der trockenen Destillation organischer Körper; es ward 1820 von Garden im Steinkohlentheeröl entdeckt, später von Kidd, Faraday, Reichenbach, Dumas, Laurent, Liebig, Wöhler, Marchand, Mit-

scherlich, Regnault u. A. untersucht; Laurent hat namentlich die Producte der Umsetzung des Napthalins entdeckt. Faraday fand im Napthalin 5 Aeq. Kohlenstoff auf 2 Aeq. Wasserstoff; Ure fand 2 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff; Woskresensky's Analysen des Napthalins nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet, stimmten mehr mit der Formel C_6H_2 oder C_8H_3 überein. — Die Analyse von Faraday hat sich als die richtige erwiesen und ist jetzt unzweifelhaft festgestellt; das Aequivalentgewicht des Naphtalins muss nach den Arbeiten von Laurent u. A. zu $C_{20}H_8$ angenommen werden; Berzelius nahm das Aequivalent dieses Kohlenwasserstoffes zu $C_{10}H_4$ an. Die verschiedenen und zahlreichen, aus dem Naphtalin zu erhaltenden Producte lassen sich am besten einreihen und übersichtlich darstellen, wenn man, nach dem Vorschlage Kolbe's [1]), das Naphtalin als eine Wasserstoffverbindung des Naphtyls, Naphtylwasserstoff = $(C_{20}H_7)H$, betrachtet.

Das Naphtalin scheint ein sehr gewöhnliches Product der trockenen Destillation organischer Körper zu seyn, wenn die Zersetzung bei hoher Temperatur statt hat; es findet sich namentlich in grofser Menge im Steinkohlentheer der Gasfabriken, wie in dem bei der Gasfabrikation aus Harz oder Oel erhaltenen Theer, ebenso auch im Holztheer. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Pech (Pelletier und Walter), bei der Kienrufsbereitung (Reichenbach), und bildet sich, wenn Alkoholdämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Schon Saussure und später Thénard zeigten, dass hiebei sich ein krystallinischer Körper bildet; Reichenbach wies seine Identität mit dem Steinkohlentheer-Naphtalin nach; auch beim Glühen von essigsauren Salzen (Berthelot) oder beim Durchleiten von Campherdämpfen durch ein glühendes Rohr (Felix d'Arcet) bildet sich Napthalin. Ebenso begegnen wir demselben in den Producten der trockenen Destillation von benzoesaurem Kalk (Peligot); wenigstens finden sich darin zwei, mit dem Naphtalin wenn nicht identische, doch isomere Kohlenwasserstoffe (Chancel [2]).

Es scheint, dass das Napthalin ein häufiges Zersetzungsproduct organischer Körper ist, und zwar organischer Körper der verschiedensten Zusammensetzung, ein Product, welches sich aber nur bei heller Rothglühhitze bildet. Dumas und Laurent glaubten früher, dass das Naphtalin schon fertig gebildet in den Steinkohlen enthalten sey; Reichenbach fand es nie in Steinkohlentheer, der durch Destillation von Steinkohlen in einer Glasretorte erhalten war; Young hat in neuester Zeit gefunden, dass Steinkohlen, bei möglichst niederer Temperatur destillirt, ein Oel von der Zusammensetzung des Naphtalins geben, dass hiebei aber kein Naphtalin selbst erhalten wird. Es ist daher das Naphtalin unzweifelhaft ein Product der trockenen Destillation von Steinkohlen wie auch von Harzen, Alkohol und dergleichen.

Naphtalin ist wohl in jedem, bei hinlänglich hoher Temperatur, aus Holz wie aus Steinkohlen gewonnenen Theer enthalten. Zur Darstellung desselben benutzt man hauptsächlich den Steinkohlentheer der Gasfabriken, bei dessen Destillation besonders die zuletzt kommen-

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. LXXVI, S. 40.

[2]) Comptes rendus de l'Académie. T. XXVIII, p. 83. Annalen der Chem. und Pharm, Bd. LXXII, S. 279 und Pharm. Centralbl. 1849, S. 216.

den Oele so reich an Naphtalin sind, dass sie beim Erkalten erstarren. Nach Laurent nimmt man am besten Theer, der längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, wobei wahrscheinlich die das Naphtalin in Lösung haltenden Oele sich verändern; der Theer wird dann bei Luftzutritt erhitzt, um alles Wasser zu verdampfen, und danach in einer Retorte mit kupfernem Vorstoſs und Vorlage destillirt. Zuerst geht ein gelbliches Oel über, das sich an der Luft dunkler färbt; es enthält Naphtalin, welches sich beim Abkühlen auf — 10⁰ abscheidet; später kommt ein dickflüssigeres Destillat, das in Folge seines groſsen Gehalts an Naphtalin schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Es bildet sich auch bald ein Sublimat von Naphtalin. Zuletzt geht ein dunkelgelbes, zähes Oel über, das einen dem Naphtalin ähnlichen Körper enthält, den Dumas und Laurent als Anthracen, Paranaphtalin (s. diesen Artikel) bezeichnen, einen Körper, den Reichenbach für unreines Naphtalin hält. Nach diesen destillirt noch eine gelbgefärbte Substanz über, die nicht näher untersucht ist. — Die ersten Destillate benutzt man nun zur Darstellung des Naphtalins; sie werden bei nicht zu hoher Temperatur nochmals destillirt; aus dem letzten Destillat scheidet sich bei 0^0 das unreine Naphtalin ab (Dumas).

Die Einwirkung von Chlor erleichtert die Abscheidung des Naphtalins, wie Brooke bei der Behandlung mit Chlorkalk und Schwefelsäure bemerkte. Laurent verfährt daher so, dass er von 10 Theilen Theer 5 Theile Oel abdestillirt, und dieses bei 0^0 vier Tage lang mit Chlorgas behandelt; es bildet sich Salzsäure unter Entwickelung eines nicht unangenehmen Geruchs; das durch die Einwirkung von Chlor schwarz gewordene Oel wird mit Wasser gewaschen, um die Salzsäure fortzunehmen, dann destillirt, und das Destillat auf — 10^0 abgekühlt, wobei sich unreines Naphtalin abscheidet, das durch Pressen zwischen Papier gereinigt wird. Das gewöhnliche, unreine Naphtalin wird durch Abwaschen mit Weingeist von anhängendem Oel befreit, bis es, zwischen Papier gepresst, nicht mehr einen auch nach dem Trocknen noch bleibenden Oelfleck hinterlässt; es wird dann aus Alkohol umkrystallisirt, oder durch langsames Sublimiren gereinigt bis zur vollkommenen Entfärbung.

Das Naphtalin ist farblos, durchsichtig und krystallinisch; beim sehr langsamen Verdampfen einer ätherischen Lösung krystallisirt dasselbe in tafelförmigen, schiefen, rhombischen Prismen, es hat im reinen Zustande einen in der Ferne nicht unangenehmen Geruch; sein specifisches Gewicht ist 1,048 nach Ure, nach Reichenbach 1,153 bei 18^0, wenn ganz luftfrei; sein Geschmack ist brennend aromatisch; es ist unlöslich in kaltem Wasser; mit heissem Wasser gekocht, wird dieses milchig, und das Filtrat hat einen schwachen Geruch und Geschmack nach Naphtalin. Es löst sich wenig in kaltem und wasserhaltigem Weingeist, leicht in siedendem, starkem Alkohol; eine Lösung von 1Thl. Naphtalin in 4 Thln. siedendem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei wolliger, schuppiger Naphtalinkrystalle. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt es meistens in dünnen Tafeln oder Blättchen, selten in kurzen Säulen mit schiefer rhombischer Basis; aus einer verdünnten Lösung in 10 Thln. Alkohol bilden sich Krystallschuppen, die, wie zuweilen auch die Schuppen von chlorsaurem Kali, irisiren. In Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich; auch in Essigsäure und Oxalsäure soll es sich lösen. —

Das Naphtalin schmilzt bei + 79°; an der Luft verdampft es schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge; mit Wasser gekocht, verdampft es vollständig, so dass es sich auf diese Weise destilliren lässt und dadurch leicht von empyreumatischen Stoffen gereinigt werden kann. Für sich siedet das geschmolzene Naphtalin erst bei + 212° (+ 220°). Langsam sublimirt, bildet es eine so aufserordentlich lockere und leichte Masse, dass zuweilen 0,25 Gramm hinreichen, eine Literflasche zu füllen.

Das specifische Gewicht des Naphtalindampfes ist 4,5 (Dumas), wonach 1 Vol. Naphtalingas 5 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff enthält. An offener Luft erhitzt, lässt sich der Naphtalindampf nur schwierig entzünden, und brennt dann mit stark rufsender Flamme.

Das Naphtalin für sich reagirt in Lösungen vollkommen neutral; es nimmt Chlor, Brom, Schwefelsäure u. s. w. auf, und durch Einwirkung dieser Körper entstehen zahlreiche Gruppen verschiedener Verbindungen.

Das Naphtalin wurde von Duspasquier als Heilmittel in Gaben von $^1/_2$ bis 2 Gramm angewendet, und zwar bei krankhaften Affectionen der Lungenschleimhaut statt Gummi Ammoniacum, Benzoe und ähnlicher Mittel.

Verwandlungen des Naphtalins.

Die mannigfachen Producte, welche sich durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naphtalin und seine Abkömmlinge bilden, sind namentlich von Laurent dargestellt, aber bei der grossen Anzahl dieser Verbindungen, die zum Theil noch in zahlreichen isomerischen Modificationen vorkommen sollen (nach Laurent), bleibt noch vieles zu untersuchen; unsere Kenntnisse ganz besonders über die rationelle Zusammensetzung der Körper und ihre Entstehung sind noch sehr mangelhaft. Dagegen sind die verschiedensten Arten der Benennung für die so zahlreiche Gruppe der Derivate vorgeschlagen, welche mannigfaltige Bezeichnungen uns mit vielen Namen bereichert, aber nicht nur nichts beigetragen haben, die Entstehung der einzelnen Producte übersichtlich darzustellen, sondern durch zahlreiche Synonyme die Uebersicht sehr erschweren.

Laurent nimmt als Aequivalent des Naphtalins $C_{20}H_8$ an; die einwirkenden Agentien können sich nun theils mit dem Naphtalin ohne Ausscheidung verbinden, theils können 1, 2, 3, 4 u. s. w. Aequivalente Wasserstoff durch die gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt werden. Laurent bildete dann die Namen so, dass die Endungen ase, ese, ise, ose, use 1, 2, 3, 4 oder 5 Aequivalente durch Chlor, Brom u. s. w. substituirten Wasserstoff angeben: Chlornaphtalase, Bromnaphtalese u. s. w. Auf diese Weise können höchstens 5 Aequivalente an die Stelle des Wasserstoffs getretenes Chlor, Brom u. s. w. angezeigt werden; deshalb nennt Laurent später das Naphtalin Naphtum, und bezeichnet dann 1, 2, 3, 4, 5 Aequivalente ersetzten Wasserstoff durch die mit „Napht" verbundenen Endsilben ase, ese, ise, ose, use; 6, 7 und 8 Aequivalente durch die Endigungen alase, alese, alise:

Naphtase ist also $C_{20}H_7X$ (X = Cl oder Br oder NO_4); Naphtuse ist $C_{20}H_3X_5$; Naphtalase = $C_{20}H_2X_6$; Naphtalise ist $C_{20}X_8$. Durch

Vorsetzung der Silben Chlo, Bro oder Ni, wird bezeichnet, ob das X Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ist. Wenn $^1/_2$ Aequiv. der den Wasserstoff substituirenden Körper in die Verbindung eingeht, so endigt sich der Name auf ane, ene, ine, one, une, weiter auf alane, alene etc. bei $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, $^7/_2$, $^9/_2$, $^{11}/_2$, $^{13}/_2$ u. s. w. des Körpers.

Bei Producten, in denen Wasserstoff durch zwei verschiedene Körper ersetzt ist, werden beide Namen vorgesetzt; ein Chlora-Bronaphtise ist ein Chlornaphtalin, das durch Brom zersetzt ist, und 1 Aeq. Chlor (Chlora) und 2 Aeq. Brom enthält, in dem also 3 Aequiv. Wasserstoff (ise) ersetzt sind; Brome-Chlonaphtose ist eine Bromverbindung, die durch Chlor zersetzt ist, und die 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Brom (Brome) enthält; Chlori-Bronaphtose enthält 3 Aeq. Chlor (Chlori) und 1 Aeq. Brom.

Da oft mehrere isomere Modificationen derselben Verbindung vorkommen, so werden diese durch die Buchstaben A, B, C... unterschieden. Es giebt nun auch eine Reihe isomorpher Verbindungen, deren einzelne Glieder dann denselben Buchstaben erhalten; so ist Chlornaphtylchlorür A isomorph mit Bichlornaphtylchlorür A (Laurent).

Gerhardt giebt dem Naphtalin den Namen »Naphtalen«; die Verbindungen des Naphtalins, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor u. s. w. verdrängt und auch vollständig ausgeschieden ist, so dass die Summe der Aequivalente Wasserstoff + Chlor (oder Brom) wieder 8 beträgt, sind Naphtalenverbindungen. Ist 1 Aeq. des Wasserstoffs ausserdem noch mit 1 Aeq. Chlor u. s. w. verbunden, und dies als Chlorwasserstoff u. s. w. in der Verbindung geblieben, so dass die Summe der Aequivalente Wasserstoff + Chlor u. s. w. = 10 ist, so nennt er diese Verbindungen »Naphduen«; sind 2 Aeq. Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff noch mit dem veränderten Naphtalen verbunden geblieben, so muss also die Summe von Wasserstoff und Chloräquivalenten = 12 seyn; diese Verbindungen werden dann als Naphtessaren bezeichnet.

Berzelius, der die Laurent'sche Nomenklatur als unzweckmäfsig und rauh verwirft, nimmt das Aequivalent des Naphtalins zu $C_{10}H_4$, und bildet nun die Namen der Verbindungen, indem er zuerst die Anzahl der Atome Kohlenstoff und dann die der Atome Wasserstoff in griechischen Zahlwörtern giebt, mit Anhängung der Silbe yl: Dekahexyl = $C_{10}H_3$ (in Atomen $C_{10}H_6$), u. s. w. Es ist begreiflich, dass diese Namen sehr hart und schleppend werden, und dabei oft die rationelle Zusammensetzung nicht genugsam bezeichnen.

Mitscherlich bezeichnet die Verbindungen, welche noch 8 Aequiv. Wasserstoff auf 20 Aeq. Kohlenstoff enthalten, als Naphtalinverbindungen; die, in welchen weniger als 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, nennt er Naphtalidverbindungen.

Vom Naphtyl ($C_{20}H_7$), als einem veränderlichen Radical ausgehend, folgen wir der von Kolbe [1]) vorgeschlagenen Nomenklatur.

Verwandlungen des Naphtylwasserstoffs.

1) Durch Chlor. Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin wird zuerst der aufserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch

[1]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXVI, S. 40.

Chlor ersetzt, und so Naphtylchlorür gebildet; bei weiterer Einwirkung wird auch der Wasserstoff des Naphtyls selbst durch Chlor substituirt und es entstehen Chlornaphtylchlorüre. Der verdrängte Wasserstoff geht in Salzsäure über, welche sich ganz abscheidet, oder nur theilweise, und zu 1 oder zu 2 Aeq. mit den gebildeten Naphtylchlorüren verbunden bleibt. Sehr oft entstehen (nach Laurent) unter verschiedenen Umständen Chlorüre von gleicher Zusammensetzung, aber verschieden in Krystallform, nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen. Bei näherer Untersuchung werden wahrscheinlich viele der isomerischen Abarten schwinden, da bei einer Fruchtbarkeit wie die Laurent's es nicht unmöglich ist, dass sich bei Wiederholung der Untersuchung andere Ursachen zeigen werden, welche die oft geringen Abweichungen veranlassten. Seine Bestimmungen der Krystallform und die Winkelmessungen mögen besonders nicht frei von Beobachtungsfehler sein.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur wird dieses zuerst flüssig, und es bildet so, unter Aufnahme von 2 Aequivalenten Chlor, ohne Abscheidung von gasförmiger Salzsäure: Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff $(C_{20}H_7)Cl \,.\, HCl$, einen ölartigen Körper, der durch weitere Aufnahme von Chlor fest wird und Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff bildet: $\left(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl \,.\, 2HCl$; in beiden Fällen hat das Naphtalin Chlor, 2 oder 4 Aequivalente, aufgenommen, ohne Abscheidung von Chlorwasserstoff. Von dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff existiren zwei isomere Modificationen, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol, verschiedenen Schmelzpunkt und vielleicht durch abweichende Krystallform unterscheiden.

Den Chlorwasserstoffverbindungen wird bei der Destillation für sich, oder durch die Behandlung mit weingeistiger Kalilösung Chlorwasserstoff entzogen, und es bleiben dann die Chlorüre zurück; Naphtylchlorür $(C_{20}H_7)Cl$, ein ölartiger Körper aus der einen Verbindung, Chlornaphtylchlorür $\left(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$ aus der zweiten; von diesem Chlornaphtylchlorür hat Laurent sieben verschiedene Modificationen dargestellt, die sich durch Krystallform, verschiedene Löslichkeit, und dadurch, dass sie wieder verschiedene Abkömmlinge bilden, unterscheiden.

Wird eine der oben genannten Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Naphtylchlorür oder Chlornaphtylchlorür weiter mit Chlor behandelt, so bildet sich Salzsäure, und es entsteht, unter Aufnahme von Chlor, Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\Big\} Cl \,.\, 2HCl$, von welcher Verbindung wieder verschiedene isomere Modificationen bekannt sind.

Durch trockene Destillation dieser Verbindung, oder bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung entsteht das Bichlornaphtylchlorür $C_{20} \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\Big\} Cl$, von dem, nach Laurent, wieder sieben verschiedene isomere Modificationen erhalten werden können.

Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür $\left(C_{20} \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ nimmt dieses 4 Aeq. Chlor auf, und ohne Abscheidung von Salzsäure bildet sich Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff

$(C_{20}\begin{matrix}H_4\\ Cl_3\end{matrix}\}$ Cl . 2 H Cl; die verschiedenen isomeren Chlornaphtylchlorüre geben auch entsprechenden isomeren Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff. Durch Behandeln dieser Verbindung mit weingeistiger Kalilösung, oder durch Destilliren derselben für sich, wird das reine Trichlornaphtylchlorür $(C_{20}\begin{matrix}H_4\\ Cl_3\end{matrix}\}$ Cl erhalten, von dem Laurent drei isomere Verbindungen aufführt.

Durch fernere Einwirkung von Chlor in der Wärme auf Bichlornaphtylchlorür entsteht unter Entweichen von Salzsäuredämpfen zuerst Quintichlornaphtylchlorür $(C_{20}\begin{matrix}H_2\\ Cl_5\end{matrix}\}$ Cl, eine krystallinische Verbindung, die bei weiterer Einwirkung von Chlor endlich in Perchlornaphtylchlorür $(C_{20}Cl_7)$ Cl übergeht, einen krystallinischen Körper, in welchem aller Wasserstoff des Naphtalins durch Chlor ersetzt ist. Dieser Körper ist das letzte Glied der Reihe der Producte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Naphtylwasserstoff entstehen, in dem also aller Wasserstoff auch im Radical durch Chlor eliminirt ist.

Durch Einwirkung von Brom auf die noch Wasserstoff haltenden Chlorüre von Naphtyl entstehen ähnliche Producte, wie durch weitere Einwirkung von Chlor, höhere Naphtylchlorüre, in denen gleichzeitig Brom enthalten ist, zum Theil auch mit 1 oder 2 Aeq. Bromwasserstoff verbunden.

Salpetersäure wirkt auf die Naphtylchlorüre zersetzend; es bildet sich eine Nitroverbindung, oder bei weiterer Einwirkung stickstofffreie Verbindungen von Chloralizyl(?): $(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_5 - x\\ Cl\,x\end{matrix}\right\}O_2)^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}O_3 - x\\ Cl\,x\end{matrix}\right.$. Endproducte der Einwirkung sind Phtalsäure, Oxalsäure und Salzsäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Naphtylchlorüre entstehen gepaarte Dithionsäuren, nach der Formel:

$$HO\,.\,(C_{20}\begin{matrix}H_7 - x\\ Cl\,x\end{matrix})^\frown S_2, O_5$$

zusammengesetzt (s. d. Art. Naphtyldithionsäuren).

Endlich wirkt noch Schwefelammonium zerlegend auf Chlornaphtyle; diese Zersetzung ist noch wenig untersucht. (Die Beschreibung der Naphtylchlorüre und ihrer Zersetzungsproducte s. in d. Artikel: Naphtylchlorüre.

2) Durch Brom. Brom wirkt sehr energisch auf Naphtalin ein; es entwickelt sich sogleich Bromwasserstoff; man kennt hier keine Verbindung, die wie das Naphtylchlorür-Bichlorwasserstoff allen durch Brom entzogenen Wasserstoff noch als Bromwasserstoff mit dem Naphtylbromür verbunden enthält. Die zuerst hier entstehende Verbindung ist Naphtylbromür $(C_{20}H_7)$ Br, ein flüchtiges Oel; gleichzeitig mit demselben bilden sich immer schon höhere Bromverbindungen; besonders wenn das Brom etwas zu lange und in gröſserer Menge einwirkt, so erstarrt die Masse bald durch Bildung von krystallinischem Bromnaphtylbromür:

$$(C_{20}\begin{matrix}H_6\\ Br\end{matrix}\}\ Br,$$

welches durch weitere Einwirkung von Brom zuerst in Bibromnaphtylbromür $(C_{20}\begin{matrix}H_5\\ Br_2\end{matrix}\}$ Br, einen krystallinischen Körper, dann in Tribrom-

naphtylbromür-Bibromwasserstoff ($C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}$ Br . 2 HBr übergeht; zuweilen bildet sich hierbei auch, unter Entweichen von Bromwasserstoff, Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff = ($C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}$ Br . HBr. Durch trockene Destillation der letzteren beiden Verbindungen wird reines Tribromnaphtylbromür ($C_{20} \begin{Bmatrix} H_4 \\ Br_3 \end{Bmatrix}$ Br erhalten. Durch fortgesetzte Einwirkung von Brom auf die genannten Bromüre entsteht Quadrinaphtylbromür-Bibromwasserstoff ($C_{20} \begin{Bmatrix} H_3 \\ Br_4 \end{Bmatrix}$ Br . 2 HBr, ein krystallinischer Körper, der bei der trockenen Destillation ein Product liefert, welches nicht weiter untersucht, vielleicht Quadrinaphtylbromür ist.

Chlor zersetzt die Bromüre zum Theil; es entstehen hier identische oder analoge Verbindungen, wie bei der Einwirkung von Brom auf Naphtylchlorüre.

Durch Einwirkung kochender Salpetersäure werden die Bromüre des Naphtyls ähnlich verändert, wie die Chlorüre; es bildet sich ein Nitronaphtylbromür, dann eine Brom haltende Säure, und als Endproducte der Einwirkung Phtalsäure und Oxalsäure.

Rauchende Schwefelsäure löst die Naphtylbromüre, und bildet damit gepaarte Dithionsäuren, von denen einige untersucht sind; sie haben die Zusammensetzung = HO . ($C_{20} \begin{matrix} H_{7-x} \\ Br_x \end{matrix}$)$^\frown S_2, O_5$ (s. in dem Art. »Naphtyldithionsäuren« die nähere Beschreibung dieser Körper und der Zersetzungsproducte).

3) Naphtalin und Chlorschwefel[1]). Wird Naphtalin in kleinen Stücken zu erhitztem Schwefelchlorid gesetzt, so entweicht Salzsäure; setzt man dem Gemenge nach beendigter Einwirkung Wasser und Ammoniak zu, so scheidet sich eine weiche Masse ab, ein Gemenge von Schwefel und krystallinischem Chlornaphtylchlorür ($C_{20} \begin{Bmatrix} H_6 \\ Cl \end{Bmatrix}$ Cl, welches letztere sich durch kochenden Alkohol ausziehen lässt, und beim Erkalten der Lösung daraus in Nadeln krystallisirt mit Winkeln von 111 bis 112°; sie sind bei + 51° schmelzbar. Das ist die Modification des Chlornaphtylchlorürs, welche Laurent mit C bezeichnet.

4) Jod wirkt nicht verändernd auf Naphtalin ein.

5) Freies Cyangas zersetzt das Naphtalin nicht. Wird Cyanquecksilber zusammen mit Naphtalin in schwachem Weingeist gelöst, und Chlor durch die Lösung geleitet, so scheidet sich Quecksilberchlorür ab, es zeigt sich der Geruch des Chlorcyans, und das Naphtalin ist verschwunden; statt dessen hat sich ein gelbes Oel gebildet, welches sich theils unterhalb der weingeistigen Flüssigkeit abgesetzt hat, theils noch im Weingeist gelöst ist, und durch Wasser daraus gefällt wird (Laurent). Das Product ist nicht weiter untersucht.

6) Naphtalin und Salpetersäure. Salpetersäure zersetzt das Naphtalin in der Kälte zwar langsam, aber doch vollständig, wenn man Naphtalin mit 5 bis 6 Theilen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht übergiesst, besonders im Anfang häufig umrührt, und die Säure 5 bis 6 Tage

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 7; ferner Jahresbericht von Liebig und Kopp 1850. S. 499.

einwirken lässt. Kochende Salpetersäure zersetzt das Naphtalin schon in 15 bis 20 Minuten; hierbei entstehen Naphtylnitrüre, Producte, in welchen ein Theil des Wasserstoffs des Naphtalins durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Zuerst entsteht Naphtylnitrür $(C_{20}H_7)\,NO_4$, ein krystallinisches Product, in welchem der ausserhalb des Radicals $(C_{20}H_7)$ stehende Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Wirkt Salpetersäure längere Zeit in der Siedhitze auf Naphtalin ein, so wird auch ein Theil des Wasserstoffs vom Naphtylradical durch Untersalpetersäure ersetzt, es entsteht Nitronaphtylnitrür $\left(C_{20}\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$, ein feines krystallinisches Pulver; bei fortgesetztem Kochen bildet sich Binitronaphtylnitrür $\left(C_{20}\begin{matrix}H_5\\2NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$, rhomboidale Tafeln; aufserdem entsteht zuweilen eine Verbindung von Nitronaphtylnitrür mit Binitronaphtylnitrür:

$$\left(C_{20}\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4 + \left(C_{20}\begin{matrix}H_5\\2NO_4\end{matrix}\right\}NO_4,$$

eine Verbindung, die Laurent als eigenthümlich betrachtet, da sie sich von den beiden Bestandtheilen durch ihre gröfsere Löslichkeit in Aether, und leichtere Schmelzbarkeit unterscheidet.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entstehen endlich Phtalsäure, Nitrophtalsäure und Oxalsäure, welche hauptsächlich in der sauren Mutterlauge enthalten sind, aus der sich die Naphtylnitrüre abgeschieden haben; Wasser fällt aus der sauren Mutterlauge alles Nitrür, während die drei genannten, in Wasser löslichen Säuren gelöst bleiben und aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen erhalten werden. Die Phtalsäure und Oxalsäure bilden sich hier aus 1 Aeq. Naphtalin durch Aufnahme von 16 Aeq. Sauerstoff.

$$\underbrace{C_{20}H_8}_{\text{Naphtalin.}} + 16\,O = \underbrace{C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäure.}} + 2\,\underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + 4\,HO.$$

Die Nitrophtalsäure $HO\,.\,\left(C_{16}\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$, welche sich zugleich bildet, ist Phtalsäure, in der 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt ist.

Die Veränderungen der Naphtylnitrüre durch weingeistige Kalilösung sind von Laurent untersucht; es bilden sich hierbei braune, in Wasser unlösliche Säuren.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Nitrüre in weingeistiger, ammoniakalischer Lösung unter Abscheidung von Schwefel; es entsteht Wasser und eine sauerstofffreie, stickstoffhaltige Base; aus dem Naphtylnitrür erzeugt sich das Naphtylamin (s. d. Art.), und aus dem Nitronaphtylnitrür wird eine andere Base das Naphtidin, (s. d. Art.) erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure bilden die Naphtylnitrüre Doppelsäuren, von denen die Nitronaphtyldithionsäure

$$HO\,.\,\left(C_{20}\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right)^\frown S_2,\ O_5$$

näher untersucht ist.

Durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Ammoniak auf Naphtylnitrür hat Piria zwei höchst interessante Säuren erhalten, die Thionaphtamsäure oder Sulfonaphtylamidsäure und die Naphtionsäure, beide von gleicher empirischer Zusammensetzung, die erste aber eine gepaarte Schwefelsäure, der Sulfamidsäure analog, in welcher

Naphtylamid: $\left(\begin{matrix} C_{20} & H_7 \\ & H \end{matrix}\right\} N$ = Npd eingetreten ist, $HO.\left(S \begin{matrix} O_2 \\ Npd \end{matrix}\right\}, SO_3$. Die mit ihr isomere Naphtionsäure ist eine Amidonaphtyldithionsäure = $HO . C_{20}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}{}^\frown S_2, O_5$.

Durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf die Nitrüre bilden sich braune, humusartige, saure Körper.

Beim Destilliren der Nitrüre mit Baryt- oder Kalkhydrat erfolgt meistens Zersetzung unter Lichtentwickelung. (Vergl. über die Naphtylnitrüre und ihre Zersetzungsproducte den Artikel: »Naphtylnitrüre.)

7) Naphtalin und Schwefelsäure. Man erhält hier verschiedene Producte, je nachdem man wasserfreie, oder rauchende Schwefelsäure, oder das Einfach-Schwefelsäurehydrat einwirken lässt.

a) Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Naphtalin absorbirt letzteres die Dämpfe derselben und wird dadurch roth gefärbt; lässt man wasserfreie Schwefelsäure in einen Kolben überdestilliren, der trockenes Naphtalin enthält, so bildet sich unter Erwärmung und Entwickelung von wenig schwefliger Säure, eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten gesteht; hierbei ist darauf zu sehen, dass jeder Tropfen der überdestillirenden Säure auf freies Naphtalin fällt, sonst wird die zuerst entstandene Verbindung durch den Ueberschuss von Säure geschwärzt und zerstört; es entwickelt sich alsdann, unter Erwärmung, mehr schweflige Säure, und die Erhitzung kann selbst so weit steigen, dass die Masse sich entzündet. Wird das Product, welches bei vorsichtiger Behandlung von Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure entstanden ist, mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich ein flüssiger Körper ab, welcher geschmolzenes Naphtalin ist, gemengt mit Sulfonaphtalin und Sulfonaphtalid; die saure Lösung enthält Naphtyldithionsäure, Thionaphtalinsäure, Sulfoglutinsäure und sehr wenig freies Schwefelsäurehydrat.

Destillirt man das aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Naphtalin mit Wasser, so geht der grösste Theil des reinen Naphtalins schnell mit den Wasserdämpfen fort, während in der Retorte ein Theil des Wassers mit einer fettartigen Substanz zurückbleibt. Durch Behandeln mit warmem, wasserhaltendem Weingeist wird dieser Rückstand in zwei Producte getrennt, einen löslichen Theil, das Sulfonaphtalin, und einen unlöslichen, das Sulfonaphtalid, welche beide von Berzelius entdeckt sind.

Sulfonaphtalin = $C_{20}H_8SO_2$ (Berzelius) oder Naphtylthionoxyd $(C_{20}H_7) SO_2$, nach Kolbe; die Formel von Berzelius verlangt mehr Wasserstoff, als die Analyse gab; daher die Formel von Kolbe auch besser mit den analytischen Resultaten übereinstimmt. Ueberdies erklärt die Formel von Kolbe sehr einfach die Entstehung dieser Verbindung aus Naphtylwasserstoff und Schwefelsäure unter Abscheidung von Wasser; es entsteht bei der Einwirkung sowohl von wasserfreier, wie von rauchender oder von gewöhnlicher Schwefelsäure auf Naphtalin, im letzteren Fall in sehr geringer Menge; am besten stellt man es dar, indem man überschüssiges Naphtalin zu rauchender Schwefelsäure bringt, die Flüssigkeit mit Wasser zersetzt, und das abgeschiedene Naphtalin mit Wasser destillirt; der fettartige Rückstand wird mit wasserhaltendem Alkohol erhitzt, worauf beim Erkalten das Sulfonaphtalin in weifsen, war-

zigen Massen krystallisirt. Es ist geruch- und geschmacklos, löst sich in kochendem Wasser so viel, dass die Lösung beim Erkalten opalisirt; in Alkohol ist es nur in geringen Mengen löslich, aus einer siedend gesättigten Lösung desselben scheidet es sich beim Erkalten pulverförmig ab; in Aether löst es sich leichter als in Alkohol. Das Naphtylthionoxyd schmilzt bei + 70°, und erstarrt beim Erkalten zu einer harzähnlichen, gelben Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird; in einem offenen Gefäfs stärker erhitzt, fängt es an zu rauchen, und es bildet sich ein krystallinisches, nicht weiter untersuchtes Sublimat, das nicht mehr Naphtylthionoxyd ist; bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure löst es sich unter Zersetzung, aber ohne Bildung von Schwefelsäure; Wasser fällt aus der sauren Lösung einen blassgelben Körper, der in Alkohol und Ammoniak mit gelber Farbe löslich ist. Kalilauge löst selbst in der Siedhitze das Sulfonaphtalin nicht auf.

Sulfonaphtalid entsteht neben dem vorhergehenden Körper bei der Behandlung von Naphtalin mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure, in sehr geringer Menge aber nur bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat; es ist von Berzelius entdeckt, der ihm die Formel $C_{24}H_{10}SO_2$ giebt, die aber durchaus nicht als zweifellos richtig zu betrachten seyn möchte, schon weil nur eine Analyse davon ausgeführt und nur der Kohlenstoff und der Wasserstoff bestimmt ist; eine Schwefelbestimmung dieser Verbindung ist gar nicht gemacht worden, und der Wasserstoffgehalt zu hoch angenommen, da die Rechnung 0,2 Procent mehr giebt als die Analyse. Nach den Resultaten der Elementaranalyse kann das Sulfonaphtalid Naphtylthionoxyd seyn, welches noch etwas unverändertes Naphtalin zurückhält.

Das Sulfonaphtalid bleibt beim Behandeln der fettartigen Masse mit wasserhaltendem Weingeist als ein weifses Pulver zurück, das sich in wasserfreiem Alkohol beim Kochen schwierig löst, und beim Erkalten, sowie beim Abdampfen der Lösung in krystallinischen Körnern sich abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Aether, geruch- und geschmacklos, schmilzt weit unter + 100°, und erstarrt nicht krystallinisch. An offener Luft erhitzt, sublimiren daraus zwei neue Producte, von denen das eine krystallinisch, das andere amorph ist; bei der Destillation in einer Retorte zersetzt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Gegen Königswasser und Kalilösung verhält es sich ähnlich wie das Naphtylthionoxyd.

Bei der Einwirkung von Wasser auf die durch Behandeln des Naphtalins mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Masse, entsteht eine saure Lösung, welche neben wenig freier Schwefelsäure hauptsächlich Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure (siehe diese unter: Naphtyldithionsäuren) enthält, daneben aber auch noch einige weniger untersuchte Säuren, von denen Berzelius die eine als Sulfoglutinsäure oder Glutinunterschwefelsäure bezeichnet. Zur Abscheidung dieser Säure wird die saure, wässerige Lösung, nach Abscheidung des Naphtalins und der anderen in Wasser unlöslichen Bestandtheile, mit kohlensaurem Baryt gesättigt; es bildet sich ein röthlicher Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, gemengt mit dem Barytsalze eines sauren Harzes und der Sulfoglutinsäure. Durch Kochen des Niederschlags mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem kohlensauren

Natron wird er zersetzt; die Lösung enthält jetzt sulfoglutinsaures und überschüssiges kohlensaures Natron und Harz-Natron; beim Abdampfen der Lösung setzt sich eine klebrige Masse ab, ein Gemenge der neuen Natronsalze; dieses Gemenge wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine pechähnliche Masse abscheidet, die ausgewaschen und dann in Ammoniak gelöst wird; die ammoniakalische Lösung fällt man mit essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag zuerst mit etwas kaltem Wasser aus und kocht dann mit Wasser; es bleibt Harz-Bleioxyd zurück, während das sulfoglutinsaure Bleioxyd sich löst. Diese Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelblei scheidet sich sehr langsam ab; nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft, wobei die Sulfoglutinsäure als eine farblose, glasartige, harte Masse erhalten wird, die in Wasser und in Alkohol und auch wenig in Aether löslich ist; die Lösung reagirt sauer. Die wässerige Lösung nimmt bei Zusatz von Salzsäure erst eine milchartige Beschaffenheit an, allmälig sammelt sich die Säure zu farblosen, durchsichtigen, zähen Tropfen. Durch Salpetersäure wird die Säure zersetzt. Die Sulfoglutinsäure sättigt die Basen und treibt selbst die Kohlensäure aus; versetzt man die wässerige Lösung der Säure nach und nach mit kohlensaurem Alkali, so scheidet sich das Salz in terpentinähnlichen Tropfen aus. Alle Salze der Sulfoglutinsäure sind unkrystallisirbar; das Barytsalz ist nicht ganz unlöslich, es bleibt daher ein Theil gelöst, wenn man die rohe saure Lösung mit kohlensaurem Baryt sättigt.

b) Bringt man zu rauchender Schwefelsäure überschüssiges Naphtalin, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser Naphtalin, gemengt mit Naphtylthionoxyd und Sulfonaphtalid, ab; die saure Lösung enthält freie Schwefelsäure, Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure, und wahrscheinlich noch andere in geringeren Mengen vorhandene Säuren, die aber nicht untersucht sind.

c) Einfach-Schwefelsäurehydrat löst das Naphtalin bei $+90^0$ vollständig auf, und wenn nicht zu viel Naphtalin genommen wurde, so scheidet sich, wenn die Säure etwa $^1/_2$ Stunde in der Wärme einwirken konnte, bei Zusatz von Wasser, nur wenig unverändertes Naphtalin ab; die saure Lösung enthält Naphtyldithionsäure $HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$ und Thionaphtalinsäure $2\,HO.\left\{\begin{matrix}(C_{20} \left\{\begin{matrix}H_6\\ S\,O_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2, O_5 \\ SO_3\end{matrix}\right.$, das erstere eine gepaarte Verbindung von Naphtyl mit Dithionsäure, das letztere eine Doppelsäure von Schwefelsäure mit Thionaphtyldithionsäure. (Näheres in d. Art. Naphtyldithionsäuren.) Aufserdem bildet sich zuweilen, und stets nur in geringer Menge, eine andere Säure, die sich dadurch unterscheidet, dass ihr Barytsalz beim Erhitzen sich zersetzt, ohne mit Flamme zu brennen. Nach Faraday, der diese Säure zuerst bemerkte, bildet sie sich besonders, wenn 1 Theil Naphtalin in 2 Theilen Schwefelsäurehydrat gelöst, und die Lösung dann so stark erhitzt wird, als sie es ertragen kann, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Das Barytsalz der unbekannten Säure schlägt sich dann, beim Sättigen der rohen sauren wässerigen Lösung durch kohlensauren Baryt, mit schwefelsaurem Baryt gemengt, nieder, und kann daraus durch Auskochen mit Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten werden. Es bilden sich kleine, harte Krystalle, die in Wasser und

in Alkohol schwer löslich sind; auf Platinblech erhitzt, glimmt dieses Barytsalz wie Zunder fort. Aus dem Bleisalz lässt sich durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen die Säure als eine schuppig krystallinische Masse erhalten, die sich zart anfühlt, sich an der Luft nicht verändert, aber durch Einwirkung von Sonnenlicht gelbbraun färbt. Das Kalisalz dieser Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in Schuppen.

Das Barytsalz enthält dieselbe Menge Baryt wie der naphtyldithionsaure Baryt. Das Bleisalz ist dem Barytsalz ganz ähnlich. (Faraday, Berzelius.)

8) Naphtalin mit doppelt-chromsaurem Kali. Wird Naphtalin mit doppelt-chromsaurem Kali unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, so bilden sich, je nach der Concentration und der Temperatur der Lösung, verschiedene Producte. Laurent giebt an, dass er ein Mal einen schönen, rothen Farbstoff erhalten habe, der in Alkalien löslich war, und durch Säuren unverändert aus der Lösung gefällt wurde, er nennt ihn Carminaphton, seine Zusammensetzung soll $C_{18}H_4O_8$ seyn.

Ein anderes Product, welches sich unter nicht näher angegebenen Umständen bildet, ist die Naphtessäure (Laurent), deren Zusammensetzung $C_{10}H_3O_4$ seyn soll (Laurent); der Rückstand der Einwirkung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit Wasser behandelt, gab eine Lösung, aus der nach einigen Monaten Chromalaun krystallisirt war, gemengt mit kleinen, weifsen Körnern. Diese letzteren wurden mit Alkohol abgewaschen und der Rückstand durch Sublimation gereinigt. Dieser Körper ist in Wasser schwer löslich, er schmilzt etwas über 100°. Sein Atomgewicht ist noch nicht bestimmt.

9) Naphtalin mit Fett. Ueber die Einwirkung von Fett auf Naphtalin hat Rossignon eine sehr unvollständige Untersuchung angestellt, und Angaben gemacht, ohne ihre Richtigkeit in irgend einer Art zu beweisen, daher diese Untersuchung ziemlich werthlos ist.

Wird ein Gemenge von 1 bis 2 Thln. Fett mit 1 Thl. Naphtalin Wochen lang der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff und soll dann einen Kohlenwasserstoff enthalten, der ohne Russ brennt (?), und einen sauerstoffhaltenden Körper, den Rossignon, auch ohne Gründe dafür anzugeben, Naphtoleïnsäure nennt. Durch Aether lässt sich diese Säure ausziehen, während der Kohlenwasserstoff sich darin nur schwierig löst, dagegen in reinem, siedenden Alkohol leicht löslich ist.

Die Naphtoleïnsäure soll bei + 20° schmelzen, bei + 75° schon unter theilweiser Zersetzung schwache Dämpfe bilden, den Geruch des Naphtalins zeigen, wie Oel brennen, mit den erdigen Alkalien und den eigentlichen Metalloxyden unlösliche, unkrystallisirbare Salze bilden. Es fehlen alle nähere Angaben, warum die Säure als Naphtoleïnsäure bezeichnet ist; die ganze Untersuchung kann daher keinen Anspruch auf Vertrauen machen. *Fe.*

Naphtalinchlorid s. Naphtylchlorüre.

Naphtalinsäure syn. mit Phtalsäure (s. d. Art.), ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin, welches nicht mehr 20 Aeq. Kohlenstoff enthält, daher auch nicht mehr als Naphtalinverbindung bezeichnet werden kann. *Fe.*

Naphtalinschwefelsäure oder **Naphtalinunterschwefelsäure** syn. mit **Naphtyldithionsäure** (s. d. Art.). *Fe.*

Naphtalol nennt **Gerhardt** eine Verbindung $= C_{20} H_6 O_4$, welche für sich nicht bekannt ist, und der Aldehyd der Chlornaphtisinsäure: $HO . C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right. O_5$ (s. **Naphtylchlorür** Verwandlungen 2) durch Salpetersäure) wäre; das Chloroxenaphtosoxyd und das Chloroxenaphtalisoxyd (s. **Naphtylchlorür** durch Salpetersäure) sind nach ihm Doppelchlornaphtalol ($C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right. O_4$) u. Sechsfach-Chlornaphtalol ($C_{20} Cl_6 O_4$). *Fe.*

Naphtameïn, ein Zersetzungsproduct des Naphtylamins (s. d. Art. Verwandlungen durch Sauerstoff). *Fe.*

Naphtan, **Naphten**, **Naphtin**, **Naphton**, **Naphtun** sind Verbindungen, in welchen $^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$, $3^1/_2$ oder $4^1/_2$ Aeq. Wasserstoff durch Chlor u. s. w. ersetzt sind (**Laurent**). (s. **Naphtalin**, Umwandlungen). *Fe.*

Naphtas, **Naphtes**, **Naphtis**, **Naphtos**, **Naphtus** nennt **Laurent** die Verbindungen des Naphtalins, in welchen 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt sind; diese zu bezeichnen, werden die Sylben Chlo, Bro, Ni u. s. w. vorgesetzt (s. d. Art. **Naphtalin**, Umwandlungen). *Fe.*

Naphtein s. **Braunkohlencampher**.

Naphten s. **Naphta**.

Naphtessaren nennt **Gerhardt** die aus dem Naphtalin entstandenen Körper, welche 12 Aeq. Wasserstoff + Chlor u. s. w. enthalten, bei den Chlorüren z. B. die Bichlorwasserstoff-Naphtylchlorüre. *Fe.*

Naphtessäure, ein Zersetzungsproduct des Naphtalins durch Einwirkung von Chromsäure (**Laurent**). (s. **Naphtalin**, Verwandlung 8) durch Chromsäure). *Fe.*

Naphtidin, **Seminaphtalidam**. Eine organische Base, welche 1844 von **Zinin** entdeckt ward; ihre Formel ist: $C_{10} H_5 N$ oder vielleicht $C_{20} H_{10} N_2$.

Sie entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitronaphtylnitrür, **Laurent**'s Nitronaphtalese. 1 Aeq. Nitronaphtylnitrür, dessen empirische Zusammensetzung durch die Formel: $C_{20} H_6 N_2 O_8$ ausgedrückt wird, nimmt aus 12 Aeq. Schwefelwasserstoff 4 Aaq. Wasserstoff auf um 2 Aeq. der neuen Base zu bilden, die **Zinin** deshalb **Seminaphtalidam** nennt, während sich gleichzeitig Wasser erzeugt und Schwefel abgeschieden wird; **Berzelius** nannte die Base Naphtidin.

$$\underbrace{C_{20} H_6 N_2 O_8}_{\text{Nitronaphtylnitrür.}} + 12 HS = 2 \underbrace{(C_{10} H_5 N)}_{\text{Naphtidin.}} + 8 HO + 12 S.$$

Zur Darstellung der Base wird das Nitronaphtylnitrür in wasserfreien Alkohol gebracht, der zuvor mit Ammoniakgas gesättigt ist; es braucht sich dabei nicht alles zu lösen. Die dunkelbraune Lösung wird mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei sich jedenfalls alles Nitrür löst; die Flüssigkeit verändert ihre Farbe und wird zuletzt grün-

lich-braungelb. Beim Erhitzen derselben scheidet sich alsbald Schwefel ab; so oft dann das Kochen stofsweise erfolgt, muss filtrirt werden; setzt sich kein Schwefel mehr ab, so wird die Lösung mit Wasser versetzt, einige Minuten gekocht und siedend heifs filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Naphtidin in kupferrothen Krystallen ab. Der unlösliche Rückstand vom Auskochen bildet eine schwarze, pechähnliche Masse, die man wiederholt mit Wasser auskocht, so lange sie noch Naphtidin giebt. Die unreinen Krystalle werden in siedendem Wasser gelöst; die Lösung wird in eine Flasche filtrirt, die man damit ganz anfüllt, und verschlossen erkalten lässt.

Das reine Naphtidin krystallisirt beim Erkalten in gelben, fast metallisch glänzenden Krystallen, deren Farbe in's Kupferothe spielt. Es löst sich wenig in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser; die Lösung ist bräunlich-rothgelb; in Aether oder Alkohol ist es leichter löslich, als in Wasser. Die trockene Base verändert sich an der Luft nicht, auch nicht bei $+ 100^0$; bei $+ 160^0$ schmilzt sie, und bei wenig erhöhter Temperatur sublimirt ein Theil derselben; bei $+ 200^0$ siedet sie und destillirt zum Theil unverändert über, ein grofser Theil wird aber dabei zersetzt. An der Luft erhitzt, lässt sie sich entzünden, und brennt mit rufsender Flamme, unter Verbreitung eines naphtalinartigen Geruchs.

Feucht oxydirt sich das Naphtidin leicht an der Luft und verwandelt sich dabei in einen braunen Körper. Aehnliche Veränderungen bewirken Chlor, Salpetersäure und chlorsaures Kali; die hier entstehenden Producte sind noch nicht weiter untersucht.

Naphtidin-Salze. Das Naphtidin ist eine schwache Basis, seine Salze sind meist schwer löslich in Alkohol; sie werden daher leicht erhalten, wenn eine weingeistige Lösung der Base nach und nach mit wässeriger Säure versetzt wird, wobei darauf zu sehen ist, dass eine geringe Menge Basis im Ueberschuss bleibt; das entstehende Salz scheidet sich sogleich krystallinisch ab, so dass die Lösung, wenn sie nicht sehr verdünnt war, fast ganz erstarrt. Durch Auswaschen mit Alkohol werden die Salze gereinigt, und zuletzt im luftleeren Raum getrocknet, da sie sich feucht an der Luft leicht verändern. Salpetersaures Naphtidin lässt sich nicht darstellen, da die Säure selbst im verdünnten Zustande zersetzend auf die Base einwirkt. — Aus den wässerigen Lösungen der Salze fällen die Alkalien das Naphtidin als ein röthliches, krystallinisches Pulver.

Chlorwasserstoff-Naphtidin: $C_{10}H_5N, HCl$. Wenn eine weingeistige Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure versetzt wird, so erstarrt sie zu einem Brei von silberglänzenden Blättchen. Im Vacuum über Kalk getrocknet, ist das Salz weifs und krystallinisch. Es ist schwer löslich in Wasser oder Alkohol. Das trockene Salz verändert sich nicht an der Luft, feucht oder in Lösung wird es braun, beim Erhitzen zersetzt es sich.

In Lösung mit Platinchlorid versetzt, bildet sich ein gelblich-braunes Pulver: $C_{10}H_5N, HCl + PtCl_2$.

Mit Quecksilberchlorid bildet es ein leicht lösliches, in weifsen, silberglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz.

Schwefelsaures Naphtidin: $C_{10}H_5N, HO.SO_3$. Die weingeistige Lösung der Base wird mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure bis zur nicht vollständigen Neutralisation versetzt; es bildet sich hierbei

ein krystallinischer Niederschlag; der ausgewaschene und abgepresste Krystallbrei wird im Vacuum getrocknet.

Das trockene Salz ist ein weifses, mattes Pulver, in Wasser und Weingeist schwer löslich, und wird dabei zum Theil zersetzt. Trocken verändert es sich auch bei + 100° noch nicht an der Luft; feucht oder in Lösung färbt es sich dabei rasch braun.

Cyanwasserstoff scheint sich nicht mit Naphtidin zu verbinden; Schwefelcyanwasserstoff giebt ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz.

Das oxalsaure Naphtidin ist ein weifses Krystallpulver; aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet es sich in krystallinischen Blättchen ab.

Phosphorsaures Naphtidin bildet schwer lösliche, weifse Schuppen, die aus der heifsen Lösung unverändert krystallisiren.

Weinsaures Naphtidin bildet strahlenförmig gruppirte Krystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer lösen. *Fe.*

Naphtinschwefelsäure oder Naphtinunterschwefelsäure syn. mit Thionaphtalinsäure (s. d. unter Naphtyldithionsäuren b). *Fe.*

Naphtionsäure, Amidonaphtyldithionsäure, Sulfonaphtalidamsäure. Die Naphtionsäure [1]) ist von Piria als ein Product der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Naphtylnitrür entdeckt. Ihre procentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Thionaphtamsäure, nämlich bei 100° getrocknet $= HO . C_{20} H_8 NS_2 O_5$; dem Verhalten nach ist die Naphtionsäure richtiger als Amidonaphtyldithionsäure $= HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ H_2 N \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$ (Kolbe) zu betrachten.

Identisch mit dieser Naphtionsäure von Piria ist unstreitig die Sulfonaphtalidamsäure von Laurent, der er die Formel giebt:

$$HO . C_{20} H_8 NS_2 O_5$$

und welche er durch Behandeln der Nitronaphtyldithionsäure (s. Naphtylnitrüre, Verwandlung 2) durch Schwefelsäure, und Naphtyldithionsäure, Verwandlung durch Salpetersäure) mit Schwefelammonium, und weiter auch durch Erhitzen des sogenannten Carbamid-Naphtalidams mit Schwefelsäure erhält (s. Naphtylamin-Salze: oxalsaures Naphtylamin).

Die bei der Bereitung des rohen thionaphtamsauren Ammoniaks (s. Thionaphtamsäure unter Naphtylnitrüre, Verwandlung durch schwefligsaures Ammoniak) erhaltene Mutterlauge enthält naphtionsaures Ammoniak; dieses Salz wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dabei schlägt sich unreine Naphtionsäure als ein röthlich-weifses Pulver nieder, welches durch eine violettrothe, harzige Substanz und andere Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure verunreinigt ist. Um dieselbe zu reinigen, wird sie zuerst mit kaltem Wasser, und später mit Alkohol abgewaschen, so lange, bis diese Flüssigkeiten farblos abfliefsen; da die Luft aber verändernd auf die feuchte Säure einwirkt, so wäscht man in einem Verdrängungsapparat und mit ausgekochtem Wasser aus. Die

[1]) Literatur s. unter Thionaphtamsäure.

rohe Säure wird dann in Natron- oder Kalksalz verwandelt, das Salz durch Umkrystallisiren farblos dargestellt, mit reiner Salzsäure zersetzt, und der Niederschlag zuletzt bei Abschluss der Luft zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Die Naphtionsäure, aus kalten Lösungen gefällt, ist ein weifses, dem Asbest ähnliches, voluminöses Pulver, aus siedenden Lösungen schlägt sie sich in kleinen, weifsen, leichten, seideartigen Krystallen nieder; sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in 2000 Thln. Wasser, in der Siedhitze ist sie etwas leichter löslich; auch in Alkohol ist sie kaum löslich. Bei 100° getrocknet, verliert sie 1 Aeq. Krystallwasser. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie, unter Bildung von schwefliger Säure und Verbreitung eines aromatischen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs.

Die Naphtionsäure ist sehr beständig, concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen weder lösend, noch verändernd auf dieselbe ein; Schwefelsäure löst sie in mäfsiger Wärme, und Wasser fällt sie wieder aus dieser Lösung; erst beim Erhitzen bis 220° wird sie durch Schwefelsäure gefärbt unter Entbindung von schwefliger Säure.

Oxydirende Körper wirken zersetzend auf die Naphtionsäure ein; schon die Luft verändert wenigstens die feuchte Säure langsam; verdünnte Salpetersäure scheidet dieselbe unverändert aus ihren Salzen ab; concentrirte Salpetersäure, besonders wenn sie heifs ist oder salpetrige Säure enthält, zersetzt die Säure unter Bildung eines braunen Harzes. Chlorgas, in die Lösung eines naphtionsauren Salzes geleitet, färbt dieselbe braun, und es scheidet sich alsbald ein Harz von gleicher Farbe aus; doppelt-chromsaures Kali für sich, oder mit Salpetersäure versetzt, hat eine ähnliche Wirkung.

Naphtionsaure Salze. Die Naphtionsäure ist eine starke Säure, und neutralisirt die Alkalien vollständig; mit den Metalloxyden bildet sie sauer reagirende Salze; schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt sie zersetzend auf die essigsauren Salze. Die naphtionsauren Salze sind alle löslich und krystallisirbar; sie sind oft durch eine fremde Substanz schwach röthlich gefärbt, und werden davon am besten durch Krystallisren aus schwachem Alkohol gereinigt, wobei der Farbstoff gelöst bleibt.

Die Lösungen der naphtionsauren Salze sind ähnlich schillernd, wie die sauren Chininlösungen; 1 Thl. Natronsalz in 200000 Thln. Wasser gelöst, zeigt noch ein Opalisiren. Aus den Lösungen der Salze scheiden Mineralsäuren die Naphtionsäure ab; Essigsäure zersetzt die wässerigen Lösungen nicht, in weingeistiger Lösung zersetzt sie nur einzelne Salze und diese unvollständig.

Naphtionsaures Ammoniak. Dieses Salz ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich, aber krystallisirt nur schwierig.

Naphtionsaurer Baryt. Man löst 1 Thl. Chlorbaryum und 2 Thle. krystallisirtes naphtionsaures Natron in 10 Thln. kochendem Wasser; beim Erkalten der Lösung krystallisirt naphtionsaurer Baryt, der durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt wird. — Auch durch Sättigen von Barytwasser mit Naphtionsäure kann man dieses Salz erhalten. Es krystallisirt aus einer concentrirten, siedenden Lösung in glimmerartigen, weifsen Blättchen, die einen schwachen Stich in's Rothe zeigen. Aus verdünnten Lösungen, die erst beim Erkalten krystallisiren, erhält man es in grofsen, durchsichtigen, rhombischen Blättchen.

Die Krystalle des Barytsalzes verwittern aufserordentlich schnell, und werden undurchsichtig. Es liefs sich daher der Gehalt an Krystallwasser in den Salzen nicht bestimmen.

Naphtionsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5 + 2HO$. Wird salpetersaures Bleioxyd in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphtionsaurem Natron in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Bleisalz in roth gefärbten Nadeln. Es löst sich etwas in Wasser; die Lösung röthet Lackmus, durch längeres Kochen wird sie roth und krystallisirt dann nicht mehr. Die Krystalle sind in Alkohol nicht löslich; bei + 150° verlieren sie 2 Aeq. Krystallwasser.

Naphtionsaures Kali: $KO.(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5$. Die rohe Säure wird in der Siedhitze mit kaustischem Kali neutralisirt; die Flüssigkeit bräunt sich dabei; beim Erkalten krystallisirt unreines Kalisalz, das sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Alkohol reinigen lässt. Die Krystalle sind wasserfrei, bilden kleine, glimmerartige, schwach gefärbte Blättchen, die ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; bei Gegenwart von Kali löst es sich in Wasser wie in Alkohol viel weniger, als in reinem Wasser oder Alkohol.

Naphtionsaurer Kalk: $CaO.(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5 + 8HO$. Die rohe Säure wird mit Kalkmilch gekocht, und das Filtrat abgedampft; die gebildeten Krystalle werden durch Waschen mit Alkohol von einer harzartigen Substanz befreit; durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, mit Zusatz von etwas Thierkohle, erhält man das Salz rein. Die Grundform der Krystalle ist ein monoklinoedrisches Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der stumpfen Kante des Prismas unter einem Winkel von 48° 38′ geneigt ist. Die Flächen des Prismas bilden in den diagonalen Seitenkanten i:i einen Winkel von 117° 4′.

Die einzelnen Krystalle sind weifs, fettglänzend, in Masse zeigen sie eine rosenrothe Färbung; sie sind nicht ganz durchsichtig; an der Luft verändern sie sich nicht; bei 100° verlieren sie 7 Aeq. Krystallwasser, bei 140° erst entweicht das achte Aequivalent. — Sie lösen sich leicht in Wasser; die Lösung reagirt neutral, färbt sich allmälig an der Luft. In Alkohol ist das Salz nicht löslich.

Naphtionsaure Magnesia: $MgO.(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5 + 8HO$. Zur Darstellung des Salzes lässt man kohlensaure Magnesia mit der rohen Säure und Wasser sieden; aus dem Filtrat krystallisirt ein etwas gefärbtes Salz, das durch mehrmaliges Lösen in schwachem Alkohol umkrystallisirt und gereinigt wird. Das Magnesiasalz krystallisirt aus heifsen concentrirten Lösungen in langen, zweiflächig zugeschärften, rhombischen Prismen, welche 8 Aeq. Krystallwasser enthalten, sie absorbiren bei gewöhnlicher Temperatur rasch Feuchtigkeit und werden undurchsichtig. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge giebt beim Abdampfen im Vacuum roth gefärbte, monoklinoedrische Prismen mit der basischen Endfläche, deren schärfere Kanten 76° 22′ messen, und an denen die basische Endfläche unter 46° 57′ zu den schärferen Prismakanten geneigt ist. Diese Krystalle enthalten 10 Aeq. Krystallwasser, das bei 100° nur zum Theil fortgeht.

Naphtionsaures Natron: NaO. $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5 + 8HO$.
Die rohe Säure wird mit kohlensaurem Natron und etwas 60procentigem Weingeist erwärmt; die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden gepulvert, mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron in Alkohol ausgewaschen; den Rückstand endlich löst man in der geringsten Menge schwachen Alkohols, mit Zusatz von etwas Thierkohle. Daraus krystallisirt alsdann das naphtionsaure Natron in weifsen, oder schwach gelblichen, monoklinoedrischen Prismen; das trockene Salz verändert sich an der Luft nicht, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösung schmeckt schwach süfslich, färbt sich an der Luft, besonders leicht im Sonnenlicht, braun. Eine gesättigte Lösung des Salzes in Wasser oder Weingeist wird durch die fixen Alkalien gefällt. Das Salz ist unlöslich in Aether. Bei 100° verlieren die Krystalle 7 Aeq. Wasser, erst bei + 130° geht das letzte Krystallwasser fort. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder 8 Aeq. Wasser auf, und zeigt dann in wässerigen Lösungen alle Eigenschaften des nicht getrockneten Salzes; in wässerigem Alkohol löst es sich jedoch erst beim Kochen vollständig, und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in blumenkohlartig zusammengewachsenen Krystallen, die aber bald wieder in die ursprüngliche monoklinoedrische Form übergehen.

Naphthionsaures Silberoxyd: AgO. $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2,O_5 + 2HO$.
Beim Versetzen einer Lösung von naphtionsaurem Natron mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schlägt sich das Silbersalz als ein weifses, käsiges Pulver nieder, welches sich zuweilen schnell in kleine, diamantglänzende Krystalle verwandelt, die gleiche Zusammensetzung haben mit dem pulverigen Niederschlag. Das Salz ist im Wasser etwas löslich; am Licht wird es grau, ohne sich weiter zu zersetzen. Bei 120° verliert es die 2 Aeq. Wasser.

Naphtionsaures Silberoxyd-Ammoniak: Ag O. $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2, O_5 + 2NH_3 + 2HO$. Wird das Silbersalz in heifsem Wasser mit Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Silberoxyd-Ammoniaksalz in weifslich-grauen Krystallkörnern; am Licht verändert es sich wenig, beim Erwärmen verliert es Wasser und Ammoniak gleichzeitig.

Naphtionsaures Zinkoxyd. Das Zinksalz wird erhalten, indem man 1 Thl. schwefelsaures Zinkoxyd und 2 Thle. naphtionsaures Natron in wenig siedendem Wasser löst; beim Erkalten krystallisirt es in grofsen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen von Perlmutterglanz. Es löst sich in Wasser, und in der Wärme selbst in wasserfreiem Alkohol. Erst bei + 150° verliert es alles Krystallwasser.

Die Lösung von naphtionsaurem Natron wird von Eisenchlorid ziegelroth gefällt, von Platinchlorid hellgelb; Goldchlorid färbt sie zuerst roth, und dann schlägt sich reducirtes Gold nieder; schwefelsaures Kupferoxyd fällt naphtionsaures Natron nicht, werden die Lösungen zusammen abgedampft, so schlägt sich Kupferoxydul nieder; Ferrocyan-, Ferridcyankalium und weinsaures Antimonoxyd-Kali zeigen keine bestimmte Reaction. *Fe.*

Naphtol s. Naphta.

Naphtoleinsäure ist ein Product der Einwirkung von Fett auf Naphtalin (s. Naphtalin, Verwandlungen 9) durch Fett). *Fe.*

Naphtum nennt Laurent das Naphtalin.

Naphtyl[1]. Kolbe betrachtet das Naphtalin ($C_{20}H_8$) dem Benzol analog, als eine Wasserstoffverbindung eines Radicals ($C_{20}H_7$), des Naphtyls. Durch Einwirkung von Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. auf das Naphtalin entstehen dann Verbindungen des Naphtyls mit Chlor, Untersalpetersäure u. s. w., Naphtylchlorüre, Naphtylnitrür u. s. w. Aber auch der Wasserstoff des Radicals kann bis zu einem gewissen Grade durch Chlor u. s. w. ersetzt werden, und das Radical ist dann Chlornaphtyl, Bichlornaphtyl u. s. w., oder Nitronaphtyl, Binitronaphtyl und so fort.

Von einem solchen, bis zu einem gewissen Grade veränderlichen Radicale ausgehend, ist es allein möglich, die zahlreichen Umsetzungsproducte des Naphtalins zu gruppiren und übersichtlich zu ordnen, wie Kolbe es zuerst gezeigt hat. *Fe.*

Naphtylamin, **Naphtalidin**, **Naphtalidam**. Diesen letzten Namen, aus Naphtalin und Ammoniak gebildet, gab Zinin einer von ihm 1842 entdeckten künstlichen organischen Base.

Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel: $C_{20}H_9N$; sie enthält die Elemente von Naphtyl und Amid, lässt sich als Ammoniak betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Naphtyl ($C_{20}H_7$) ersetzt ist, $= \left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Nach Berzelius ist sie eine gepaarte Base von $C_{20}H_6$ mit Ammoniak (NH_3).

1) Das Naphtylamin entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung des Naphtylnitrürs $(C_{20}H_7)NO_4$, indem dieses aus 6 Aequivalenten Schwefelwasserstoff den Wasserstoff aufnimmt und den Schwefel abscheidet, wobei sich Naphtylamin und Wasser bilden:

$$\underbrace{(C_{20}H_7)NO_4}_{\text{Naphtylnitrür}} + 6HS = \underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin}} + 4HO + 6S.$$

Die Bildung des Naphtylamins findet auch Statt, wie Piria gezeigt hat, bei dem Zerfallen der freien Thionaphtamsäure, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Naphtylnitrür entsteht, unter Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underbrace{HO\,.\,S\left\{\begin{matrix} O_2 \\ C_{20}H_8N \end{matrix}\right\}, SO_3}_{\text{Thionaphtamsäure}} + 2HO = \underbrace{HO\,.\,SO_3 + C_{20}H_9N, HO\,.\,SO_3}_{\text{Schwefelsaures Naphtylamin}}.$$

Um Naphtylamin darzustellen, übergiefst man 1 Thl. Naphtylnitrür mit 10 Thln. starkem Weingeist, und setzt so viel Ammoniak zu, dass das Nitrür sich ganz oder zum gröfsten Theil löst. Die Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelwasserstoff übersättigt, bis die Lösung eine schmutziggrüne Farbe angenommen hat; sie enthält jetzt Naphtylamin-Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in Weingeist gelöst. Versucht man den Alkohol abzudestilliren, so scheidet sich viel Schwefel ab,

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVI, S. 39.

und die Flüssigkeit stöfst beim Kochen so stark, dass die Destillation unterbrochen und die Flüssigkeit filtrirt werden muss, worauf das Filtrat weiter destillirt wird; dabei tritt aber bald wieder Abscheiden von Schwefel und damit das Stofsen ein. Es ist deshalb besser, die alkoholische Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen; es entwickelt sich hierbei Schwefelwasserstoff, und schwefelsaures Ammoniak scheidet sich ab; bei Zusatz von mehr Schwefelsäure erstarrt die Flüssigkeit zu einem flüssigen Krystallbrei, in Folge der Abscheidung von schwefelsaurem Naphtylamin, da dieses Salz in Wasser, wie in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Das schwefelsaure Salz wird abfiltrirt, dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und aus der Lösung in Wasser durch überschüssiges Ammoniak gefällt; nach wenigen Minuten scheidet sich das Naphtylamin krystallinisch aus, indem die Flüssigkeit sich mit meist glatten Nadeln füllt. (Zinin.)

2) Sehr leicht und rein lässt sich das Naphtylamin auch aus Thionaphtamsäure darstellen. Das Ammoniaksalz dieser Säure, welches durch Einwirkung des sauren schwefligsauren Ammoniaks auf Naphtylnitrür erhalten ist, wird, nachdem man es durch Krystallisation vom naphtionsauren Ammoniak getrennt hat, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; bei Erwärmung der Flüssigkeit erfolgt alsdann die Zersetzung schon vor dem Sieden derselben; das schwefelsaure Naphtylamin scheidet sich in blättrigen, krystallinischen Massen ab; beim weiteren Erhitzen bis zum Sieden löst sich das Salz wieder, und alle Thionaphtamsäure wird dann vollständig zersetzt. Das beim Erkalten krystallisirende Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, und dann in heifser wässeriger Lösung mit Ammoniak zersetzt (Piria) [1]).

3) Auch durch trockene Destillation eines thionaphtamsauren Salzes mit einem Ueberschuss von frisch gelöschtem Kalk kann man Naphtylamin in grofser Menge und rein darstellen. Man nimmt hierzu chlorwasserstoffsaures Naphtylamin, wie es durch Kochen von thionaphtamsaurem Salz mit Zusatz von Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum erhalten wird, und destillirt dasselbe nach dem Trocknen mit Kalkhydrat, worauf man reines Naphtylamin erhält (Piria).

Das reine Naphtylamin krystallisirt in feinen, weifsen, seideglänzenden, flachen Nadeln; es hat einen starken, unangenehmen Geruch, schmeckt scharf und bitter, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Aether oder in heifsem Weingeist, aus welcher Lösung es durch Wasser niedergeschlagen wird. Es schmilzt bei $+ 50^0$ und destillirt bei über $+ 300^0$ als ein gelbliches Oel unzersetzt über; ein einzelner Tropfen des Oels erstarrt beim ruhigen Stehen oft erst nach längerer Zeit, aber augenblicklich beim Berühren zu einer, durch Einwirkung der Luft gelblich gewordenen, krystallinischen Masse. In gut verschlossenen Gläsern anfbewahrt, sublimiren sich zuweilen einzelne lose Blättchen von Naphtylamin.

Zersetzungen des Naphtylamins. 1) Durch Sauerstoff oder Chlor. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Sauerstoff der Luft nur langsam auf festes Naphtylamin ein; sobald es flüssig ist, zeigt

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXVIII, S. 62. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 506.

sich diese Einwirkung stärker. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit gelber, rufsender Flamme und mit Zurücklassung von viel Kohle. Chlor verändert das Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im geschmolzenen Zustande wird es durch Chlor zum Theil zersetzt; es bildet sich eines Theils ein harzähnlicher Körper, anderen Theils chlorwasserstoffsaures Naphtylamin. Nicht zu sehr verdünnte Salpetersäure oder solche, die salpetrige Säure enthält, verwandelt die Naphtylbase in ein braunes Pulver, das sich in Weingeist mit rother Farbe löst; ein Theil des Pulvers bleibt in der Säure gelöst und scheidet sich erst beim Verdampfen derselben ab, zuweilen gemengt mit grünglänzenden, dem Murexid ähnlichen Schuppen.

Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Goldchlorid und viele oxydirende Körper bringen in Naphtylaminlösungen einen schön azurblauen Niederschlag hervor, der bald nach seinem Entstehen purpurfarbig wird; dieser farbige Niederschlag enthält ein neues Zersetzungsproduct des ungefärbten Naphtylamins, das Naphtameïn, welches 1850 von Piria entdeckt ward[1]). Die Färbung, welche die Naphtylaminsalze, wie die thionaphtamsauren Salze an der Luft annehmen, rührt wahrscheinlich immer von der Bildung von Naphtameïn her.

Zur Darstellung von Naphtameïn wird chlorwasserstoffsaures Naphtylamin in Alkohol gelöst, und mit so viel Wasser versetzt, dass die Lösung noch klar bleibt; ist die Lösung trübe geworden, so giebt man wieder etwas Weingeist zu; einer solchen Lösung wird nun, unter fortwährendem Umrühren, eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid tropfenweise, bis zum schwachen Ueberschuss zugesetzt, der entstandene Niederschlag zuerst mit Wasser abgewaschen, so lange er noch Salzsäure enthält, dann mit Alkohol ausgewaschen und der Rückstand im luftleeren Raum getrocknet.

Die Zusammensetzung des Naphtameïns ist nicht ermittelt; die bei seiner Darstellung vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlorammonium und Eisenchlorür; demnach hat das Naphtylamin durch das Eisenchlorid Sauerstoff aufgenommen, oder Wasserstoff abgegeben, und die Elemente des Ammoniaks verloren.

Das Naphtameïn ist ein amorphes, leichtes Pulver von dunkler Purpurfarbe, dem Orceïn ähnlich, in Wasser, Ammoniak und Kali unlöslich, auch in Alkohol löst es sich nur wenig, in Aether dagegen leicht und mit Purpurfarbe; beim Verdunsten der Lösung fällt das Naphtameïn wieder als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte mit indigoblauer Farbe, durch Wasser wird es unverändert daraus gefällt. In concentrirter Essigsäure löst es sich mit schön violetter Farbe; Wasser fällt es aus dieser Lösung nicht, eben so wenig Weinsäure; dagegen wird es durch viele andere Säuren und Salze aus der essigsauren Lösung abgeschieden: durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, durch die Alkalien, und viele schwefelsaure, salpetersaure und phosphorsaure Salze; auch durch essigsaures Bleioxyd, durch viele Chloride, durch Ferrocyankalium und durch Ferridcyankalium.

Beim Erhitzen schmilzt das Naphtameïn und zersetzt sich, unter

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie LXXVIII, S. 64. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 507.

Entwickelung eines aromatischen Dampfes bilden sich Dämpfe von Naphtylamin, unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle.

2) Durch Kohlensulfid. Werden verdünnte Lösungen von Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol mit einander gemengt, so setzen sich nach kurzer Zeit farblose, glänzende Punkte eines neuen schwefelhaltigen Körpers ab; die Mutterlauge enthält Schwefelwasserstoff-Naphtylamin. Der abgeschiedene krystallinische Körper wird durch Waschen mit heifsem Wasser gereinigt; der Entdecker dieser Verbindung, Delbos, nennt ihn Sulfonaphtalidam-Carbamid [1]), und nimmt an, er sey entstanden aus 1 Aeq. Naphtylamin und 1 Aeq. Kohlensulfid unter Abscheidung von 1 Aeq. Schwefelwasserstoff.

$$\underbrace{C_{20}H_9N}_{\text{Naphtylamin}} + CS_2 = \underbrace{C_{21}H_8NS}_{\text{Sulfonaphtalidam-Carbamid}} + HS.$$

Ob diese Zusammensetzung die richtige ist, wissen wir nicht, da die von Delbos aufgestellte Formel 0,2 bis 0,3 Wasserstoff mehr verlangt, als er gefunden hat; auch ist die Menge des Schwefels nicht bestimmt. Die Constitution dieses Körpers kennen wir nicht, es scheint die Schwefelverbindung eines Radicals zu seyn, dessen Sauerstoffverbindung durch trockene Destillation des oxalsauren Naphtylamins entsteht, die Delbos unrichtigerweise Naphtalidam-Carbamid genannt hat.

Die Schwefelverbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol; bei hoher Temperatur wird sie zersetzt; verdünnte Säuren verändern sie nicht; eine weingeistige Kalilösung bildet beim Kochen damit Schwefelkalium und Naphtalidam-Carbamid.

Salze des Naphtylamins. Das Naphtylamin ist eine nicht sehr starke Base; sie reagirt nicht auf Lackmus, und wird aus ihren Salzen durch Ammoniak abgeschieden. Ihre Salze zeigen noch schwach den Geruch und Geschmack der Base; viele sind krystallisirbar. Im feuchten Zustande verändern sie sich an der Luft meist leicht; durch Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid erleiden sie dieselbe Veränderung wie die freie Base.

Chlorwasserstoffsaures Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HCl$. Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen der Base in reiner Salzsäure, die ganz eisenfrei seyn muss (weil sich sonst Naphtameïn bildet), oder durch Kochen von thionaphtaminsaurem Ammoniak mit Zusatz von Salzsäure, und Fällen der gebildeten Schwefelsäure aus der siedenden Lösung durch Chlorbaryum. Aus der heifs gesättigten, wässerigen Lösung krystallisirt das chlorwasserstoffsaure Naphtylamin in langen, asbestartigen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Schuppen. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, bei Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt es aus nicht zu verdünnten Lösungen nieder. Bei + 200° sublimirt das Salz in wollähnlichen Massen. Das trockene Salz verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, feucht absorbirt es Sauerstoff und färbt sich.

Chlorplatin-Chlorwasserstoff-Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HCl + PtCl_2$. Eine weingeistige Lösung von salzsaurem Naphtylamin

[1]) Annales de chim. et phys. [3] XXI, p. 68. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 370. — Journal für prakt. Chem. XLII, S. 244. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 637.

wird durch Zusatz von Platinchlorid gefällt; der bräunlichgelbe Niederschlag ist krystallinisch, löst sich schwer in Wasser, in Weingeist oder Aether, und krystallisirt aus heifs gesättigten Lösungen beim Erkalten gröfstentheils heraus.

Chlorquecksilber - Chlorwasserstoff - Naphtylamin. Das salzsaure Naphtylamin wird auch durch eine weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid gefällt; der gelbliche, käsige Niederschlag löst sich in heifsem Weingeist, und krystallisirt beim Erkalten.

Oxalsaures Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HO . C_2O_3 + aq$. Das neutrale Salz krystallisirt in schmalen, dünnen Blättchen, das saure oxalsaure Naphtylamin ($C_{20}H_9N, HO . C_2O_3 + HO . C_2O_3$) in weifsen, warzenähnlichen Massen, die sich in Wasser oder Weingeist lösen.

Beim Erhitzen verlieren die oxalsauren Salze Wasser, sie schmelzen und erleiden Zersetzung.

Beim Erhitzen des neutralen Salzes wird ein Theil des wasserfreien Salzes zerlegt in Naphtylamin, Kohlensäure und Kohlenoxyd, die beiden Zersetzungsproducte der Oxalsäure; ein anderer Theil zerfällt in Wasser, Kohlenoxyd und eine neue Verbindung, die sehr uneigentlich Naphtalidam-Carbamid [1]) genannt ist, weil sie die Elemente des wasserfreien kohlensauren Naphtylamins minus der Elemente des Wassers enthält (Delbos). Letzterer Zersetzungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{20}H_9N, HO . C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Naphtylamin}} = CO + 2HO + \underbrace{C_{21}H_8NO}_{\text{Naphtalidam-Carbamid}}.$$

Wird das oxalsaure Naphtylamin in einer Retorte destillirt, so findet sich dieses Carbamid nebst freiem Naphtylamin in der Vorlage; beim Auskochen des Destillats mit Alkohol bleibt der neue Körper zurück, während die Base sich löst (Delbos). Sehr leicht lässt sich dieser Körper darstellen, wenn man saures oxalsaures Naphtylamin bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt und dann mit Alkohol auskocht.

Das Naphtalidam-Carbamid ist eine weifse, etwas seidenartige Masse, die am Licht bald roth wird; es ist unlöslich in Wasser und löst sich selbst in kochendem Alkohol kaum. Ueber 300° destillirt es über, und zersetzt sich dabei gröfstentheils unter Zurücklassung von Kohle. Verdünnte Säuren wirken durchaus nicht darauf ein; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird es unter Entwickelung von Kohlensäure zerlegt, und aus der mit Wasser versetzten Masse scheidet sich eine gepaarte Schwefelsäure, Sulfonaphtalidamsäure; $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NH_2\end{matrix}\right.)^\frown S_2O_5$ (Laurent) ab, die mit der Naphtionsäure (s. d.) gleich zusammengesetzt, und wahrscheinlich mit ihr identisch ist. In siedender weingeistiger Kalilösung löst es sich ohne Zersetzung, denn Wasser fällt es daraus vollkommen unverändert. Hiernach verhält es sich nicht wie ein Amid; über seine Constitution lässt sich jedoch nichts sagen, denn entweder ist es noch nicht rein dargestellt, oder es ist selbst noch seine Zusammensetzung zweifelhaft; Delbos hat

[1]) Annales de chim. et phys. [3] XXI, p. 68. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 370. — Journ. für prakt. Chem. XLII, S. 244. — Pharm. Centrabl. 1847. S. 637.

nur Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und fand dabei immer 0,1 bis 0,2 Wasserstoff weniger als er berechnet hatte.

Phosphorsaures Naphtylamin. Eine verdünnte weingeistige Lösung der Base erstarrt bei Zusatz von gewöhnlicher Phosphorsäure; das abgeschiedene Salz ist schwer in kaltem Wasser oder Alkohol löslich; aus der siedend gesättigten, wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in weifsen, silberglänzenden Schuppen, aus der siedenden weingeistigen Lösung in weifsen Nadeln. An der Luft röthet es sich schnell.

Pyrophosphorsaures Naphtylamin. Eine weingeistige Lösung von geglühter Phosphorsäure schlägt aus der alkoholischen Lösung von Naphtylamin ein weifses, pulveriges Salz nieder, das sehr schwer in Wasser oder Weingeist löslich ist.

Salpetersaures Naphtylamin. Schwache Salpetersäure, die frei ist von salpetriger Säure, löst das Naphtylamin beim Kochen auf ohne es zu zersetzen, die Lösung ist farblos; beim Abkühlen der concentrirten Flüssigkeit setzt sich das salpetersaure Salz in kleinen, glänzenden Schuppen ab.

Starke Salpetersäure zersetzt das Naphtylamin beim Kochen.

Schwefelsaures Naphtylamin: $C_{20}H_9N, HO . SO_3$. Das Naphtylamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure klar auf, ohne dass sich selbst bei 0° Krystalle abscheiden; bei Zusatz von Wasser erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des schwefelsauren Salzes. Dieser bildet sich auch beim Lösen der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in weifsen, silberglänzenden Schüppchen, die den Geruch und Geschmack der freien Base zeigen; es löst sich schwer in kaltem Wasser oder Weingeist, in kochendem Weingeist zwar auch nur langsam, aber doch in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten fast fest wird. Die Lösung des neutralen Salzes reagirt sauer, färbt die Haut erst dunkelroth, dann braun.

Das trockene Salz verändert sich an der Luft nicht; feucht oder in Lösung der Luft ausgesetzt, wird es roth. Trocken zerfällt es bei + 100° zu einem mehlartigen Pulver; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure. In einer Retorte destillirt, erhält man in der Vorlage Wasser und etwas Naphtylamin, und im Rückstand bleibt Kohle. *Fe.*

Naphtylbromüre. Das Brom wirkt sehr energisch auf Naphtalin ein, indem sich sogleich Bromwasserstoff entwickelt, und es ist hier daher keine Verbindung bekannt, die, analog dem Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff, oder dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, noch allen Wasserstoff des Naphtylwasserstoffs enthält.

Die bis jetzt zum Theil nur oberflächlich untersuchten Naphtylbromüre hat Laurent dargestellt, sie sind:

a) Naphtylbromür: $(C_{20}H_7)Br$.

b) Bromnaphtylbromür: $\left(C_{20}\begin{cases}H_6\\Br\end{cases}\right)Br$.

c) Bibromnaphtylbromür: $\left(C_{20}\begin{cases}H_5\\Br_2\end{cases}\right)Br$.

d) Tribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}\right.) Br . 2 HBr$.

e) Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}\right.) Br . HBr$.

f) Tribromnaphtylbromür: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Br_3 \end{matrix}\right.) Br$.

g) Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Br_4 \end{matrix}\right.) Br . 2HBr$.

Verwandlungen der Bromüre: 1) durch Chlor: Bromnaphtylchlorüre und Chlornaphtylbromüre (siehe unter Naphtylchlorüre.); 2) durch Salpetersäure, Binitronaphtylbromür: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ 2NO \end{matrix}\right.) Br$; 3) durch Schwefelsäure: a) Bromnaphtyldithionsäure $HO . (C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix}\right.)^\frown S_2, O_5$; b) Bibromnaphtyldithionsäure:

$$HO . (C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix}\right.)^\frown S_2, O_5.$$

a) Naphtylbromür.

Bromnaphtalas. Bronaphtas. Bromnaphtalen. Naphtalidbromür. a-Bromnaphtalid. Diese von Laurent entdeckte Verbindung besteht aus $(C_{20} H_7) Br$; sie entsteht durch Einwirkung von flüssigem Brom auf Naphtalin. Setzt man zu Naphtalin einige Tropfen Brom, so findet eine heftige Einwirkung statt, Bromwasserstoff entweicht, und es bildet sich ein farbloses, flüchtiges Oel, welches Naphtylbromür, gemengt mit höheren Bromüren, enthält, von denen es sich nicht wohl reinigen lässt.

Das Oel wird durch Destillation zersetzt, durch weingeistige Kalilösung jedoch nicht angegriffen; Chlor verwandelt es, indem 2 Aeq. Chlor eintreten, in Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff:

$$(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right.) Br . HCl.$$

b) Bromnaphtylbromür.

Bromnaphtales. Bronaphtes. Dibromnaphtalin. Dekahexylbromür. Doppeltbrom-Naphtalen. Naphtalidbromid. bBromnaphtalid. Laurent hat für diese Verbindung die Zusammensetzung gefunden:

$$C_{20} H_6 Br_2 \text{ oder } = (C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix}\right.) Br.$$

Wenn man Brom in gelinder Wärme so lange auf Naphtalin einwirken lässt, als sich noch Bromwasserstoff entwickelt, so erstarrt die anfangs ölartige Masse beim Erkalten krystallinisch; durch Umkrystallisiren der Masse aus Weingeist erhält man das Bromnaphtylbromür in langen, farblosen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Das Bromür ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist oder Aether; es ist schmelzbar und erstarrt bei $+ 59^0$ zu einer faserig-krystallinischen Masse; bei höherer Temperatur destillirt es ohne Zersetzung. An der Luft erhitzt, läst es sich entzünden, brennt aber nur so lange es erhitzt wird.

Chlor wirkt in der Wärme zersetzend auf das Bromür ein, und verwandelt es in Chlornaphtylchlorür. Schwefel lässt sich mit dem Bromür ohne Veränderung zusammen schmelzen; beim Erkalten trennen sich beide von einander; ist das Gemenge jedoch hinlänglich stark erhitzt, so bleibt es noch bei — 12° flüssig, und hinterlässt beim Destilliren einen schwarzen Rückstand, während Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff entweichen. — Salpetersäure verändert das Bromür nur beim Kochen; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht bemerkbar darauf ein; Kalium zerlegt es unter Feuererscheinung.

c) Bibromnaphtylbromür.

Bromnaphtalise. Bronaphtise. Tribromnaphtalin. Dreifachbrom-Naphtalen. Die Verbindung besteht aus $C_{20}H_5Br_3$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right.)Br$; sie ist von Laurent entdeckt; zu ihrer Darstellung wird Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff oder Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff in einer Retorte erhitzt; dabei entweichen Dämpfevon Brom, und in der Retorte bleibt ein Gemenge von Bromnaphtylbromür mit Bibromnaphtylbromür, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheiden sich zuerst Krystalle von Bibromnaphtylbromür ab. Es bildet feine, platte Nadeln, welche in Weingeist sehr wenig, in Aether ziemlich leicht löslich sind, bei + 60° ungefähr schmelzen; die geschmolzene Masse erstarrt zuweilen erst bei gewöhnlicher Temperatur.

d) Tribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff.

Bronaphtesbromür. Dekahexylsuperbromid. Sechsfachbrom-Naphtessaren. Diese von Laurent entdeckte Verbindung ist $C_{20}H_6Br_6$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right.)Br.2HBr$. Sie entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Brom auf Naphtalin oder Bromnaphtylbromür. Das sich bildende weifse, krystallinische Pulver wird mit Aether abgewaschen. Es ist wenig löslich selbst in siedendem Aether; beim langsamen Verdampfen krystallisirt es aus der Lösung in mikroskopischen Tafeln. Beim Destilliren in einer Retorte wird der Körper zersetzt, Bromwasserstoff und etwas Brom gehen fort, und im Halse der Retorte scheidet sich Tribromnaphtylbromür ab.

e) Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff.

Bronaphtessubbromür. Fünffachbrom-Naphduen. Dieser von Laurent entdeckte Körper hat die Formel $C_{20}H_5Br_5$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right.)Br.HBr$. Er bildet sich zuweilen bei directer Einwirkung von Brom auf Naphtalin neben der vorigen Verbindung; er ist leichter löslich in Aether als diese, und lässt sich dadurch trennen. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich beim langsamen Abdunsten als weifses, flockiges Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend ab, aber durch Destillation wird er zerlegt in einen krystallinischen Körper (Tribromnaphtylbromür?) in Brom und Bromwasserstoff.

f) Tribromnaphtylbromür.

Bronaphtos. Vierfachbrom-Naphtalen. Laurent stellte diesen Körper dar; er enthält $C_{20}\,H_4\,Br_4$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right.)\,Br$. Wird eine der beiden vorhergehenden Verbindungen destillirt, so entwickelt sich Bromwasserstoff und etwas Brom; der weifse Rückstand enthält neben Tribromnaphtylbromür etwas Bibromnaphtylbromür. Um beide Körper zu trennen, werden sie in einer starken, nachher zuzuschmelzenden Glasröhre mit Aether übergossen, und damit auf 100^0 erhitzt. Nach dem Erkalten sucht man die kleinen, schiefwinkligen, glänzenden Prismen aus. Sie sind sehr wenig in Alkohol oder Aether löslich, lassen sich destilliren und mit alkoholischer Kalilösung kochen, ohne sich zu verändern.

Neben diesen Krystallen bilden sich noch sehr feine, nadelförmige Krystalle, die Laurent für eine isomere Modification hält.

g) Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff.

Bronaphtisbromür. Siebenfachbrom-Naphtessaren. Diese auch von Laurent entdeckte Verbindung ist: $C_{20}\,H_5\,Br_7$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_4\end{matrix}\right.)\,Br.2\,HBr$. Sie entsteht bei anhaltender Einwirkung von überschüssigem Brom auf Bromnaphtylbromür oder Naphtalin, zuletzt unter Einfluss des Sonnenlichtes. Die krystallinische Masse wird aus Aether umkrystallisirt; die erhaltenen Krystalle müssen dann mit der Pincette ausgesucht werden. Es sind schiefe, rhomboidische Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether; schmelzbar; bei höherer Temperatur destilliren sie, unter Entwickelung von Bromdämpfen (und Bromwasserstoff?) und Bildung eines anderen, weiter nicht untersuchten Körpers.

Laurent hat aufser den genannten Verbindungen noch zwei andere Bromüre dargestellt, welche wohl keine besondere Verbindungsstufen sind, sondern aus zwei mit einander gemengten oder verbundenen Bromüren bestehen; sie sind:

Bronaphtin: $C_{40}\,H_{11}\,Br_5$ d. i. $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right.)\,Br + (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right.)\,Br$.

Bronaphtinbromür: $C_{40}\,H_{11}\,Br_{13}$ d. i. $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right.)\,Br.2\,HBr$
$+ (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_4\end{matrix}\right.)\,Br.2\,HBr$.

Verwandlungen der Naphtylbromüre.

1) Durch Chlor. Chlor treibt aus den Bromüren das Brom theilweise aus und tritt an seine Stelle; es entstehen Verbindungen, die Chlor und Brom enthalten (s. bei „Naphtylchlorüre, Verwandlungen durch Brom“); bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor wird wahrscheinlich alles Brom verdrängt werden können.

2) Durch Salpetersäure. Die Endproducte der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylbromür sind Oxalsäure und Phtalsäure; als Zwischenproducte entstehen bromhaltende Nitroverbindungen, von denen Laurent eine untersucht hat, das

Binitronaphtylbromür, Binitrobromnaphtalin, Bromdinitronaphtalin, Nitrebronaphtis [1]); eine Verbindung, deren Zusammensetzung ist: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ 2 NO_4 \end{matrix}\right.) Br$. Sie entsteht, wenn Bromnaphtylbromür mit kochender Salpetersäure behandelt wird, bis es sich vollständig gelöst hat; bei Zusatzt von Wasser scheidet sich jetzt ein dickflüssiges Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether erhält man das Binitronaphtylbromür als eine gelbe Substanz; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und leicht in Aether, rasch erhitzt verpufft sie.

Die wässerige Lösung, woraus sich das Oel abgeschieden hat, enthält Oxalsäure und eine bromhaltende Säure, wahrscheinlich Bromphtalsäure.

3) Durch Schwefelsäure. Schwefelsäure löst die Naphtylbromüre; es bilden sich gepaarte Dithionsäuren mit einem Naphtylbromür als Paarling, indem 1 Aeq. Sauerstoff aus der Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Naphtylbromür sich zu Wasser vereinigt. Laurent hat zunächst die Säuren untersucht, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylbromür und auf Bromnaphtylbromür entstehen, die Bromnaphtyldithionsäure und die Bibromnaphtyldithionsäure (s. bei Naphtyldithionsäure). *Fe.*

Naphtylchlorüre. Wenn Chlor auf Naphtylwasserstoff $(C_{20} H_7) H$ einwirkt, so entstehen Naphtylchlorüre und Chlorwasserstoffsäure, welche letztere entweder zu 1 oder 2 Aequivalenten mit dem gebildeten Chlorür verbunden bleibt oder fortgeht; den chlorwasserstoffhaltigen Chlorüren kann der Chlorwasserstoff durch weingeistige Kalilösung oder auch durch Destillation für sich entzogen werden.

Das Chlor kann nicht nur den aufserhalb des Naphtyls $(C_{20}H_7)$ stehenden Wasserstoff ersetzen, sondern auch den Wasserstoff des Radicals, theilweise oder selbst ganz verdrängen. Wenn nur ein Theil des Wasserstoffs im Naphtalin durch Chlor substituirt wird, so könnte man zweifelhaft seyn, ob zuerst der im Radical enthaltene, oder der aufserhalb desselben stehende Wasserstoff verdrängt ist, ob z. B. zuerst $(C_{20} H_7) . Cl$ Naphtylchlorür entsteht oder $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right.) H$ Chlornaphtylwasserstoff, ob das Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right.) Cl$ nicht Bichlornaphtylwasserstoff ist: $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.) H$. Die erstere Ansicht ist die gewöhnlichere, und wir behalten bei der Nomenclatur der folgenden Verbindung die Ansicht bei, dass zuerst der aufserhalb des Radicals stehende Wasserstoff durch

[1]) Compt. rend. des trav. de chim, par Laurent et Gerhardt. 1850, p. 6. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 499. — Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXVI, S. 300.

Chlor, Brom u. s. w. ersetzt wird. Für die zweite Ansicht spricht vielleicht das Verhalten der Naphtylchlorüre gegen Schwefelsäure und die Zusammensetzung der entstehenden Dithionsäuren; so bildet sich aus Chlornaphtylchlorür $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl)$ und 2 Aeq. Schwefelsäure: Bichlornaphtyldithionsäure $= (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$; es wäre hier einfacher zu sagen: Bichlornaphtylwasserstoff $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)\, H$, verbindet sich mit 2 Aeq. Schwefelsäure $S_2\,O_6$ unter Abscheidung von HO, so dass $S_2\,O_5$ an die Stelle von H tritt.

Die durch Chlor aus Naphtalin entstehenden, salzsäurefreien Producte bilden eine fortlaufende Reihe von $(C_{20}\,H_7)\,Cl$ bis zu $(C_{20}\,Cl_7)\,Cl$; bis jetzt sind nur zwei Glieder in dieser Reihenfolge unbekannt, das Quadrichlornaphtylchlorür $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_4 \end{matrix} \right.)\, Cl$, und das Sextichlornaphtylchlorür $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_6 \end{matrix} \right.)\, Cl$. Einige der bekannten Glieder können mit 1 oder mit 2 Aeq. Chlorwasserstoff verbunden erhalten werden. Von den meisten dieser Verbindungen sind mehrere isomerische Modificationen dargestellt.

Die Chlorverbindungen, welche bis jetzt aus dem Naphtylwasserstoff erhalten wurden, sind:

a) Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_{20}\,H_7)\,Cl\,.\,H\,Cl$.
b) Naphtylchlorür: $(C_{20}\,H_7)\,Cl$.
c) Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.)\, Cl\,.\,2\,H\,Cl$.
d) Chlornaphtylchlorür: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.)\, Cl$.
e) Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)\, Cl\,.\,2\,H\,Cl$.
f) Bichlornaphtylchlorür-Chlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)\, Cl\,.\,H\,Cl$.
g) Bichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)\, Cl$.
h) Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)\, Cl\,.\,2\,H\,Cl$.
i) Trichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)\, Cl$.
k) Quintichlornaphtylchlorür: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_5 \end{matrix} \right.)\, Cl$.
l) Perchlornaphtylchlorür: $(C_{20}\,Cl_7)\,Cl$.

Diese Verbindungen werden zersetzt 1) durch Brom, und es entstehen:

a) Bromnaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right.)\, Cl\,.\,2\,H\,Cl$.
b) Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff: $(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.)\, Br\,.\,H\,Cl$.
c) Chlorbromnaphtylchlorür: $\left(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl \\ Br \end{matrix} \right.\right)\, Cl$.

d) Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff: $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Cl_2\\ Br\end{cases}\right)Br.2HCl.$

e) Bichlorbromnaphtylchlorür: $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Cl_2\\ Br\end{cases}\right)Cl.$

f) Chlorbibromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff: $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Cl\\ Br_2\end{cases}\right)Cl.2HBr.$

g) Chlorbibromnaphtylchlorür: $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Cl\\ Br_2\end{cases}\right)Cl.$

h) Tribromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff: $(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Br_3\end{cases})Cl.2HBr.$

i) Trichlorobromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff: $\left(C_{20}\begin{cases}H_3\\ Cl_3\\ Br\end{cases}\right)Br.2HCl$

k) Trichlorobromnaphtylbromür: $\left(C_{20}\begin{cases}H_3\\ Cl_3\\ Br\end{cases}\right)Br.$

2) Durch Salpetersäure, und es entstehen:

a) Oxychloronaphtalenose: ($C_{18}H_8Cl_6O_2$?).
b) Oxychlornaphtalose: $C_{20}H_4Cl_2O_4$.
c) Chlornaphtisinsäure: $HO.C_{20}H_4ClO_5$.
d) Oxychlornaphtalise: $C_{20}Cl_6O_4$.
e) Chloroxenaphtalessäure: $HO.C_{20}Cl_5O_5$.

3) Durch Schwefelsäure, und es entstehen:

a) Chlornaphtyldithionsäure: $HO.C_{20}\begin{cases}H_6\\ Cl\end{cases})^\frown S_2, O_5.$

b) Bichlornaphtyldithionsüure: $HO.(C_{20}\begin{cases}H_5\\ Cl_2\end{cases})^\frown S_2, O_5.$

c) Trichlornaphtyldithionsäure: $HO.(C_{20}\begin{cases}H_4\\ Cl_3\end{cases})^\frown S_2, O_5.$

d) Quadrichlornaphtyldithionsäure: $HO.(C_{20}\begin{cases}H_3\\ Cl_4\end{cases})^\frown S_2, O_5.$

4) Durch Schwefelammonium. Noch nicht genau untersuchte Verbindungen.

a) Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff.

Naphtalinchlorür. Salzsaures Chlonaphtas oder salzsaure Chlornaphtalas (Laurent). Doppelt-Chlornaphtalin (Berzelius). Doppelt-Chlornaphduen (Gerhardt). Naphtalidchlorür (Mitscherlich). Die Zusammensetzung dieses von Dumas und Laurent entdeckten Körpers ist: $(C_{20}H_7)Cl.HCl$ (Kolbe), (oder nach Berzelius $C_{20}H_8Cl_2$). Dieses Product entsteht, wenn Chlorgas über Naphtalin geleitet wird; das Naphtalin schmilzt, und verwandelt sich ohne Entwickelung von Salzsäure in ein ölartiges Chlorür. Sobald Körner sich abzuscheiden anfangen, lässt man die Einwirkung des Chlors aufhören, erwärmt die Masse, die neben freiem Naphtalin auch schon ein höheres Chlorür enthält, auf etwa 60°, wobei aus den beiden genannten Körpern durch Einwirkung auf einander und ge-

genseitige Zersetzung noch mehr öliges Chlorür entsteht, gieſst dann dieses nach dem Erkalten von dem festen Chlorür ab, mischt es mit Aether und setzt es einer Temperatur von — 10^0 aus, wobei sich noch festes Chlorür abscheidet. Die ätherische Lösung wird dann mit Alkohol gemengt, der freien Verdunstung überlassen, wodurch eine Abscheidung von flüssigem Chlorwasserstoff-Naphtylchlorür erfolgt. Die zuerst erhaltenen Portionen können noch etwas festes Chlorür enthalten, die letzten Portionen enthalten noch etwas freies Naphtalin beigemengt, die mittleren Portionen sind jedenfalls am reinsten.

Das Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff ist eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mittelst eines Dochtes lässt es sich entzünden, und brennt dann mit ruſsender, grün gesäumter Flamme.

Durch Destillation für sich wird ein Theil der Verbindung zersetzt in Naphtylchlorür und freie Salzsäure; es bedarf oft wiederholter Destillationen, um die Zersetzung vollständig zu machen; etwas leichter wird es bei der Destillation mit weingeistiger Kalilauge zersetzt, aber auch hier ist wiederholte Destillation nöthig, ehe dem Chlorür alle Salzsäure entzogen wird. Auch von Kalium wird das salzsaure Naphtylchlorür langsam angegriffen. — Siedende Salpetersäure zersetzt dasselbe langsam und nur bei 3 bis 4 Tage lang fortgesetztem Kochen; es bildet sich ein ölartiges Product und eine saure Lösung, und lassen sich daraus Naphtylchlorür, Laurent's Oxychloronaphtalenose und Oxychlornaphtalose und Chlornaphtalinsäure erhalten.

Chlor verwandelt den Naphtylchlorür - Chlorwasserstoff in der Kälte in Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff; bei Einwirkung in der Wärme entstehen unter Entwickelung von Salzsäure Trichlornaphtylchlorür und höhere Chlorüre.

b) Naphtylchlorür.

Chlonaphtas. Chlornaphtalas (Laurent). Ikodekatesserylchlorür (Berzelius). Chlornaphtalen (Gerhardt). a-Chlornaphtalid (Löwig). Naphtalidchlorür (Mitscherlich). Die Zusammensetzung dieses Körpers = $(C_{20} H_7)$ Cl.

Dieses von Laurent entdeckte Oel bildet sich aus der vorigen Verbindung durch Destillation für sich oder beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung. Es ist schwierig rein zu erhalten; man muss den Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff längere Zeit mit weingeistiger Kalilösung kochen und dann mehrere Mal destilliren.

Das Naphtylchlorür ist ein farbloses Oel, welches sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löst; es lässt sich für sich und über Kali ohne Zersetzung destilliren; in der Kälte nimmt es Chlor auf und bildet Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff; bei der Einwirkung in der Wärme entwickelt sich Salzsäure und es geht dann salzsäurefreies Bi- oder Trichlornaphtylchlorür über. Mit dem doppelten Volum englischer Schwefelsäure erwärmt, bildet es Chlornaphtyldithionsäure.

c) Chlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff.

Salzsaures Chlornaphtales. Naphtalinbichlorid (Laurent). Vierfach - Chlornaphtalin. Vierfachchlor-

Naphtessaren (Gerhardt). Die Formel dieser Verbindung ist:

$$C_{20}H_8Cl_4, \text{ oder } \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl.2HCl.$$

Es giebt zwei isomere Modificationen desselben.

1) Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwa + 50⁰ Chlor bis zur Sättigung über Naphtalin; gegen das Ende der Operation wird die Masse dickflüssig, und ist nach dem Erkalten dem erhärteten Olivenöl ähnlich. Durch wenig kalten Aether lässt sich das beigemengte salzsaure Naphtylchlorür entziehen, wobei dann die neue Verbindung rein als ein weifses Pulver zurückbleibt, das in der 30fachen Menge von kochendem Aether gelöst, beim Erkalten daraus in rhomboidalen Tafeln oder kurzen Säulen krystallisirt. Dieser Körper zeigt einen starken Geruch, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, besonders beim Sieden, leichter löslich. Bei + 160^0 schmilzt er, und wird beim Erkalten fest und krystallinisch, an der Luft erhitzt, lässt er sich mittelst eines Dochtes entzünden. An offener Luft in offenen Gefässen erhitzt, sublimirt ein kleiner Theil der Verbindung unverändert; bei der Destillation aus einer Retorte wird er zersetzt, indem sich, unter Abscheidung von Salzsäure, Chlornaphtylchlorür bildet; dasselbe Product entsteht bei der Destillation über Kalihydrat, oder beim längeren Sieden mit einer weingeistigen Kalilösung. Kalium zersetzt das salzsaure Chlornaphtylchlorür unter sehr heftiger Einwirkung und Abscheidung von Kohle. Chlor, Brom und Jod wirken nur in der Wärme auf den Körper ein. Salpetersäure zersetzt ihn bei längerem Kochen; wird er längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage gekocht, und die Salpetersäure abdestillirt, so enthält der Rückstand Phtalinsäure und Oxalsäure, und im Destillat ist neben Salpetersäure ein flüchtiger, öliger Körper, der sich durch Abwaschen mit Wasser und Destilliren damit rein erhalten lässt. Dieser Körper ist von Marignac entdeckt [1]); Gerhardt nennt ihn Doppelchlor-Doppeltnitroformen; die einfachste aus der Analyse sich ergebende Formel ist $CClNO_4$. Dieses Oel ist farblos, durchsichtig, es hat ein specif. Gewicht von 1,68 bei 15^0, es riecht sehr stark dem Chlorcyan ähnlich, die Dämpfe greifen die Augen an; es löst sich wenig in Wasser und Salpetersäure oder Salzsäure, in Weingeist oder Aether ist es leicht löslich; für sich siedet es über 100^0, mit Wasser lässt es sich bei 100^0 vollständig überdestilliren. Wässerige Kalilösung zersetzt das Oel nicht; mit weingeistiger Kalilösung erwärmt, bildet sich ein krystallinischer, beim Erhitzen mit Verpuffung zersetzbarer Körper. Auch von Quecksilber wird es in der Hitze verändert unter Bildung von Chlor, Kohlensäure und Stickoxydgas (Marignac).

Rauchende Schwefelsäure löst das doppeltsalzsaure Chlornaphtylchlorür unter Abscheidung von Salzsäure und Bildung einer festen, im Wasser unlöslichen Substanz und einer löslichen gepaarten Säure, die wahrscheinlich Bichlornaphtyldithionsäure ist.

[1]) Ein ölartiger Körper mit denselben Eigenschaften, und wahrscheinlich mit obigem identisch, bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Behandlung von schwefligsaurem Kohlenchlorid ($CCl.SO_2$, aus der Verbindung $CCl_2.SO_2$ durch Zinnchlorür oder schweflige Säure erhalten) mit starker Salpetersäure. Das hierbei überdestillirende Oel ist intensiv blau gefärbt, kann aber durch oft wiederholtes Schütteln mit wässeriger Kalilauge farblos erhalten werden.

H. K.

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff nicht verändert. In weingeistiger Lösung wird es durch Schwefelammonium gefällt als ein schwefelartiges Pulver (s. weiter unten Verwandlungen 4) durch Schwefelammonium).

2) β-Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff. β-Naphtalin-Bichlorid. Diese der vorigen isomere Verbindung ist von Laurent entdeckt, ihre Formel ist also auch $(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right.) Cl . 2 H Cl$ oder $C_{20} H_8 Cl_4$; sie entsteht, wenn man auf Naphtalin nur so lange Chlor einwirken lässt, bis die Masse dickflüssig geworden ist, die dann neben Chlorwasserstoff-Naphtylchlorür die beiden isomeren Verbindungen von Bichlorwasserstoff-Chlornaphtylchlorür enthält. Die salbenartige, weiche Masse wird mit etwas kaltem Aether angerührt, 48 Stunden bei 0° erhalten und dann zwischen Leinwand gepresst, die festen, salzsauren Chlornaphtylchlorüre bleiben zurück, eine geringe Menge derselben scheidet sich auch noch aus dem abgelaufenen Aether bei wiederholtem Erkalten aus. Die feste, abgepresste Masse wird in wenig Aether, der mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Alkohol gemengt ist, gelöst; man lässt die Lösung in nicht ganz verschlossenen Gefäfsen an der Luft stehen; es scheiden sich dann allmälig die beiden isomeren Chlorüre ab. Zu ihrer Trennung werden sie in kochendem Alkohol gelöst; beim langsamen Erkalten krystallisirt zuerst die gewöhnliche Verbindung, später erst beim langsamen Verdunsten scheidet sich der β-Körper ab, besonders zuletzt rein. Man sammelt nur die letzten Portionen, und wäscht, um sie zu reinigen, mit etwas kaltem Aether, dieser löst die Verbindung β augenblicklich auf, die Krystalle der gewöhnlichen Verbindung aber um so langsamer, je gröfser sie sind.

Das β-Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff ist farb- und geruchlos, es krystallisirt in kleinen, undeutlichen Blättchen, ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Aether oder Steinöl. Es ist schmelzbar, erstarrt dann aber erst etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes. Durch Destillation wird es unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt, es bildet sich ein Oel und festes Chlornaphtylchlorür, und zwar die Modification C von Laurent mit Winkeln von 110° 30′. — Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung bilden sich ähnliche Producte, wie bei der trockenen Destillation; der feste Körper ist aber die isomere Modification F (nach Laurent) des Chlornaphtylchlorürs. — Durch Behandeln mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium erleidet es eine ähnliche Zersetzung, wie die vorige Verbindung.

d) Chlornaphtylchlorür.

Chlonaphtes. Chlornaphtales (Laurent). Dekahexylchlorür (Berzelius). Naphtalidchlorid (Mitscherlich). b-Naphtalidchlorid (Löwig). Doppeltchlor-Naphtalen (Gerhardt). Dichlornaphtalin. Die Formel dieser von Laurent entdeckten Verbindung ist:

$$C_{20} H_6 Cl_2 \text{ oder } (C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl).$$

Laurent führt hievon sieben isomere Verbindungen auf, indem er, nach Art mancher Botaniker, so wie er eine Abweichung in der nur allgemein bezeichneten Löslichkeit oder in dem Winkelverhältniss der Krystalle

zu finden glaubte, sogleich eine neue Species aufstellt. Da er bis jetzt fast allein diese Verbindungen untersucht hat, so kann man nur seinen Angaben folgen, es einstweilen dahin gestellt seyn lassend, ob alle von ihm aufgeführten Modificationen wirklich zu unterscheiden sind.

Vier der Chlornaphtylchlorüre bilden sich bei der Destillation von Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, zwei weitere entstehen beim Kochen dieser Verbindung mit weingeistiger Kalilösung, und das siebente Chlornaphtylchlorür wird erzeugt bei Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtylnitrür. — Die Chlorüre sind theils flüssig, theils fest; sie zeigen eine verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Aether, sowie verschiedene Schmelzpunkte. An der Luft erhitzt, lassen sie sich entzünden und verbrennen mit rufsender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, wie ihn alle chlorhaltigen Verbindungen des Naphtalins zeigen.

Die Chlornaphtylchlorüre lassen sich unzersetzt destilliren und mit alkoholischer Kalilösung kochen. Durch Kalium werden sie bei + 30° bis 40° unter Feuererscheinung zersetzt. Chlor verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur damit; es bilden sich hierbei aus den verschiedenen Chlorüren oft wieder isomere Modificationen höherer Chlorüre. Brom verhält sich ähnlich wie Chlor. — Salpetersäure wirkt nicht auf die Verbindungen ein (?), Schwefelsäure löst sie.

1) Chlornaphtylchlorür C. Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff destillirt, so bildet sich ein öliges Destillat, aus dem sich beim Erkalten, zuweilen schon nach einigen Minuten, oft erst in mehreren Stunden, nadelförmige Krystalle abscheiden; sie werden durch Abgiefsen von dem Oel befreit, die nadelförmigen Krystalle für sich ausgesucht und in Aether mit Zusatz von einigen Tropfen Alkohol gelöst. Beim langsamen, freiwilligen Verdampfen der Lösung, bleibt das Chlorür C in farblosen, sehr langen, nadelförmigen rhombischen Prismen zurück; die Winkel der Säule betragen ungefähr 110° 30′ und 69° 30′. Die Krystalle sind sehr lang, zugespitzt, farb- und geruchlos, lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schmelzen bei + 44°, und erstarren schnell zu einer faserig-krystallinischen Masse. Chlor und Brom verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Chlorür ohne Ausscheidung von Wasserstoff; bei der Einwirkung in der Wärme verwandelt Chlor dasselbe in verschiedene isomere Trinaphtylchlorüre oder auch in höhere Chlorüre; in rauchender Schwefelsäure löst es sich in der Wärme auf, und Wasser fällt aus der Lösung einen gallertartigen, in heifsem Wasser löslichen Körper.

2) Chlornaphtylchlorür F. Beim Erkalten des öligen Destillats, welches aus dem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff erhalten wird, scheiden sich, oft noch vor den Nadeln des Chlorürs C, rhomboidale Blättchen ab; diese sind das neue Chlorür F; man löst dieselben in Aether, und lässt sie aus dieser Lösung durch freiwilliges Verdunsten krystallisiren. Sie bilden rhombische Blättchen mit Winkeln von 77° und 103°, sind sehr löslich in Alkohol und Aether, und lassen sich dadurch von unzersetztem Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, wenn etwas mit überdestillirt seyn sollte, leicht trennen. Dieses Chlorür schmilzt bei 101°; die geschmolzene Masse wird beim Erkalten schuppig. Gegen Chlor und Brom verhält es sich ähn-

lich wie die vorige Verbindung; von rauchender Schwefelsäure wird es gelöst; Wasser fällt es nicht mehr aus der Lösung.

3) Chlornaphtylchlorür X. Das Destillat von Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff hinterlässt, nachdem alles Krystallinische sich abgeschieden hat, bald mehr, bald weniger Oel; dieses wird in wenig Alkohol gelöst, dann auf — 8⁰ bis 10⁰ erkältet, um alles Krystallinische abzuscheiden, und darauf der flüssig gebliebene Antheil mit Wasser zersetzt, wo sich das Chlorür X abscheidet. Chlor verwandelt dieses Oel in Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, das bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung, oder bei der Destillation für sich Trichlornaphtylchlorür E giebt.

4) Chlornaphtylchlorür A. Diese Verbindung bildet sich besonders, wenn man das Naphtalinchlorid (Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff) 4- bis 5mal destillirt, wodurch die Modification C ganz zerstört wird. Dieser Körper ist flüssig, wie die Modification X, unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass das bei der Behandlung mit Chlor daraus erhaltene Oel beim Destilliren für sich oder beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung das Trichlornaphtylchlorür A giebt.

5) Chlornaphtylchlorür AD. Parachlornaphtales. Wird der Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff längere Zeit und wiederholt mit weingeistiger Kalilösung gekocht, so lange sich noch Chlorkalium dabei bildet, und das Product dann mit Wasser gefällt, so erhält man ein bald schneller, bald langsamer erstarrendes Oel. Dieses wird in Alkohol mit Zusatz von etwas Aether gelöst, worauf sich beim Erkalten feine Nadeln des Chlornaphtylchlorürs AD abscheiden. Es schmilzt bei + 28⁰ bis 30⁰ und erstarrt bei etwa + 18⁰, oft noch darunter. Durch Chlor wird es in Bichlornaphtylchlorür AC verwandelt, durch Brom in Chlorbromnaphtylchlorür A. Rauchende Schwefelsäure zeigt dasselbe Verhalten wie gegen das Chlornaphtylchlorür C.

6) Chlornaphtylchlorür E. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher die vorige Verbindung krystallisirte, scheiden sich beim freiwilligen Verdampfen grofse, glänzende Nadeln ab, sechsseitige Prismen mit rhombischer Basis. Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether und schmelzen bei + 31⁰.

7) Chlornaphtylchlorür G. Wird Nitronaphtylnitrür in der Wärme mit Chlor behandelt, so bildet sich bei höherer Temperatur Bichlornaphtylchlorür A; stieg die Temperatur aber nicht über den Schmelzpunkt des Nitrürs, und hörte die Einwirkung des Chlors auf, ehe alles Nitrür zersetzt war, so ist der Rückstand ein Gemenge von flüssigem Chlorwasserstoff-Bichlornaphtylchlorür und Chlornaphtylchlorür G mit etwas Nitrür. Bei Zusatz von wenig Aether löst sich zuerst das Bichlorür auf und wird entfernt; bei Zusatz von mehr Aether erfolgt dann die Auflösung des Chlorürs G, das beim Verdampfen des Aethers krystallisirt und durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt wird. Die Krystalle sind nadelförmig, lösen sich weniger in Alkohol und Aether, als die übrigen Chlorüre, schmelzen bei + 95⁰, und bilden beim Erkalten eine strahlig-krystallinische Masse; auf dem Sandbade, unter einer Glocke, bis ungefähr 100⁰ erhitzt, lassen sie sich gut sublimiren.

e) Bichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff.

Chlonaphtaschlorür. Gechlortes Naphtalinbichlorid (Laurent). Fünffachchlor-Naphtessaren (Gerhardt). Diese von Laurent dargestellte Verbindung hat die Formel $C_{20}H_7Cl_5$

$$\text{oder } \left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right) Cl . 2\,HCl.$$

Sie wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Naphtylchlorür, oder schwieriger bei Einwirkung von Chlor auf Naphtalin bei nicht zu hoher Temperatur. Es bilden sich hier gleichzeitig zwei isomere Modificationen.

1) Die erste krystallisirt aus der ätherischen Auflösung sehr leicht in grofsen rhombischen Säulen, schmilzt bei + 105° und erstarrt oft erst bei 54°. Durch Destillation für sich, so wie durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung erleidet sie eine Zersetzung unter Abscheidung von Salzsäure und Bildung von Bichlornaphtylchlorür. Rauchende Schwefelsäure scheidet auch die Salzsäure ab, und bildet damit eine Trichlornaphtyldithionsäure. Bei Einwirkung von Salpetersäure wird sie durch Aufnahme von Sauerstoff verändert.

2) Gleichzeitig mit der schön krystallisirenden Verbindung bildet sich eine isomere, ölartige Modification, die ein der vorigen ähnliches Verhalten zeigt.

f) Bichlornaphtylchlorür - Chlorwasserstoff.

Chlornaphtes - Subchlorür. Von Laurent dargestellt, aber nicht näher untersucht; es ist daher ungewiss, ob diese Verbindung wirklich, wie er angiebt, die entsprechende Zusammensetzung $C_{20}H_6Cl_4$ oder $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl + HCl$ hat. Diese ölige Verbindung ist bei der Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtylnitrür erhalten.

g) Bichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtis. Chloronaphtalis. Trichlor-Naphtalin. Dekapentylchlorid. Dreifachchlor - Naphtalen. Laurent hat auf verschiedenem Wege sieben isomere Modificationen dieses Chlorürs dargestellt, alle von der Formel:

$$C_{20}H_5Cl_3 \text{ oder } \left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.\right) Cl.$$

1) Bichlornaphtylchlorür A. Man behandelt das Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff in der Wärme, zuletzt bei Einwirkung des directen Sonnenlichts mit Chlor; es bildet sich ein dickflüssiges Oel, das mit wenig Aether gelöst und einige Stunden auf 0° erkältet wird, wodurch sich feste Chlorüre, besonders Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff abscheiden. Die davon abgegossene ätherische Lösung giebt nach dem Verdunsten ein dickflüssiges Oel, das mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht wird; diese Operation wiederholt man mit frischer Kalilösung so oft, bis das Oel in einen festen, krystallinischen, schmelzbaren Körper verwandelt ist, der endlich durch nöthigenfalls wieder-

holtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von 3 bis 4 Theilen Aether und 1 Theil Weingeist gereinigt wird.

Das Bichlornaphtylchlorür krystallisirt in gestreiften, oft 1 bis 2 Zoll langen Säulen, ist farb- und geruchlos, löst sich nicht in Wasser, in Alkohol ist es selbst in der Siedhitze wenig löslich, dagegen leicht in Aether. Die Krystalle sind weich, lassen sich wie Wachs kneten, und geben so eine durchscheinende Masse. Dieses Chlorür schmilzt bei + 75° und krystallisirt beim Erkalten; es lässt sich ohne Veränderung destilliren. Chlor verwandelt dasselbe leicht in Trichlornaphtylchlorür A; Salpetersäure wirkt nur sehr langsam darauf ein, so dass nach 48stündigem Kochen des Gemenges schwach gelbliche Krystalle erhalten wurden, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Untersalpetersäure im Aequivalentverhältniss 80 : 15 : 12 : 5 enthalten, also ein Gemenge von Chlornitrüren. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bichlorür in der Wärme und bildet damit einen in kaltem Wasser unlöslichen, in heifsem Wasser löslichen Körper. Kalium zersetzt es in der Wärme unter Lichtentwickelung; Kalilauge wirkt aber nicht darauf ein.

2) Bichlornaphtylchlorür AC. Diese Verbindung bildet sich bei Behandeln des geschmolzenen Chlornaphtylchlorürs A mit Chlor unter Salzsäureentwickelung. Die dabei entstandene weifse Substanz wird aus einem Gemenge von Aether und Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, die weich sind wie die vorigen, aber sich leichter in Alkohol lösen, als jene, und bei + 66° schmelzen. Im Uebrigen verhält sich diese Modification ähnlich der vorigen.

3) Bichlornaphtylchlorür G. Wird krystallisirtes Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit weingeistiger Kalilösung gekocht und die Lösung mit Wasser versetzt, so fällt ein Gemenge von drei isomeren Bichlornaphtylchlorüren nieder, A, G und C. Ein Zusatz von wenig Aether löst zuerst die Modification A auf, darauf wird der Rückstand in mehr Aether, mit Zusatz von etwas Alkohol, gelöst; aus dieser Lösung krystallisirt beim langsamen, freiwilligen Verdampfen die Modification G. Diese Krystalle sind rhombische Säulen mit Winkeln von 130° und 50°, sehr zerbrechlich, schmelzen bei + 70°; in dünnen Schichten auf einer Glasplatte geschmolzen, ist die Masse durchsichtig und weich, und wird beim ruhigen Stehen langsamer, sogleich aber beim Berühren undurchsichtig und hart.

4) Bichlornaphtylchlorür C. Es bildet sich neben dem vorigen und krystallisirt zuletzt aus der ätherischen Lösung in feinen, festen, langen Nadeln, deren Form eine rhombische Säule mit Winkeln von 67° und 113° ist. Sie schmelzen bei + 70° bis 80°; die geschmolzene Masse ist durchsichtig, und wird beim Erkalten nach und nach undurchsichtig, ohne dass aber das Berühren mit einem festen Körper diese Umwandlung beschleunigt.

5) Bichlornaphtylchlorür D. Das bei der Destillation von Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff für sich erhaltene Destillat besteht aus einem Gemenge der beiden Modificationen A und D von Bichlornaphtylchlorür. Durch wenig Aether wird zuerst A, dann der Rückstand in einer gröfseren Menge Aether mit Zusatz von etwas Alkohol gelöst und daraus krystallisirt. Die glänzenden Krystalle sind sechsseitige Säulen, leicht löslich in Aether, lösen sich aber wenig in Alkohol, schmelzen bei + 88° bis 90°; die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten weich und durchscheinend, und besteht aus langen Nadeln mit

moirirter Oberfläche; sehr allmälig wird die Masse undurchsichtig und hart.

6) Bichlornaphtylchlorür AD. Laurent hat diese Modification dargestellt durch Kochen eines Gemenges der Bichlorwasserstoffverbindungen von Chlornaphtylchlorür und Bichlornaphtylchlorür mit weingeistiger Kalilösung. Wird die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit wenig Aether behandelt, um einige sehr lösliche Producte zu lösen, so bleibt die Modification AD von Bichlornaphtylchlorür zurück. Dieses nimmt man mit kochendem Aether auf; es krystallisirt daraus in weifsen, seidenartigen Nadeln, die sich sehr wenig in Alkohol, etwas mehr in Aether lösen; sie schmelzen erst gegen + 160°, die erkaltete Masse ist zuerst auch weich und durchscheinend, wird aber bald hart und undurchsichtig.

7) Bichlornaphtylchlorür AE. Wird das rohe Oel von Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit rauchender Schwefelsäure schwach erwärmt, so entweichen Dämpfe von Salzsäure; aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Wasser, nach dem Erkalten, eine braune, weiche Masse ab, welche Bichlornaphtylchlorür A und AE und ein Oel enthält, während sich in der sauren Lösung Trichlornaphtyldithionsäure befindet. Die braune Masse wird erst mit Wasser und dann mit etwas Aether gewaschen, der Rückstand in Aether gelöst, und 2- oder 3mal daraus krystallisirt. Das Bichlorür schiefst hierbei in nadelförmigen, sechsseitigen Krystallen an, die bei + 93° schmelzen; nach dem Schmelzen sind sie zuerst weich, werden aber bald hart und brüchig. — Brom zersetzt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff, und bildet einen krystallinischen, in Aether fast unlöslichen Körper.

h) Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

Chlonaphteschlorür-Chlorwasserstoff. Chlornaphtalose. Naphtalinperchlorür. Vierfach gechlortes bChlornaphtalid. Dekahexylsuperchlorid. Sechsfachchlor-Naphtessaren. Die Zusammensetzung dieser von Laurent entdeckten Verbindung ist $C_{20}H_6Cl_6$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.)\,Cl\,.\,2\,HCl$. Sie entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür, welches das Chlor schon in der Kälte aufnimmt; sobald die Masse fest wird, muss die Einwirkung des Chlors durch Erwärmung unterstützt werden; es findet hierbei eine vollständige Absorption des Chlors statt ohne Entwickelung von Salzsäure. Die verschiedenen isomeren Chlornaphtylchlorüre geben (nach Laurent) auch isomere Modificationen von Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

1) Wird das feste Chlornaphtylchlorür C mit Chlor behandelt und das Product mit Aether geschüttelt, so bleibt die neue Verbindung als ein weifses Pulver zurück, das aus kochendem Aether in geschmack-, farb- und geruchlosen, glänzenden Prismen krystallisirt; diese sind schwerlöslich in Weingeist und in kaltem Aether, schmelzen bei 141°, die Masse erstarrt krystallinisch; die Verbindung lässt sich zum grofsen Theil unverändert sublimiren, durch wiederholte Destillation wird sie theilweise zersetzt; Chlorgas verwandelt dieselbe bei höherer Temperatur unter Bildung von Perchlornaphtylchlorür. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure greifen sie nicht an; Kalium zersetzt sie unter

lebhafter Lichtentwickelung; Kalihydrat verändert sie nicht; beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird sie langsam angegriffen unter Bildung von Trichlornaphtylchlorür K.

2) Das Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff A entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Chlornaphtylchlorür A; es ist flüssig, und bildet bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung die Modification A des Trichlornaphtylchlorürs.

3) Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff X wird durch Behandlung des Chlornaphtylchlorürs X mit Chlor erhalten; es ist ein Oel, das mit weingeistiger Kalilösung gekocht, oder destillirt, Trichlornaphtylchlorür E liefert.

i) Trichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtos. Chloronaphtalos. Dekatetrylchlorid. Vierfachchlor - Naphtalen. d-Chlornaphtalid. Laurent hat von dieser Verbindung auch wieder mehrere (vier) isomere Modificationen dargestellt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_4Cl_4$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.)\,Cl$ entsprechen.

1) Trichlornaphtylchlorür A. Behandelt man Naphtalin, oder besser Bichlornaphtylchlorür A in der Siedhitze so lange mit Chlor, als noch Salzsäure entweicht, so wird dem Naphtalin langsam die Hälfte seines Wasserstoffs entzogen. Das rohe Product wird in Aether mit etwas Weingeist gelöst und daraus wiederholt umkrystallisirt. Das Trichlornaphtylchlorür krystallisirt in vier- oder sechsseitigen Nadeln mit Winkeln von 120°; die Krystalle sind weich, so dass sie sich kneten lassen; es ist wenig löslich in Weingeist und auch schwierig in Aether, schmilzt bei + 106° und ist nach dem Erkalten blättrig, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren, brennt, an der Luft erhitzt, mit rufsender, grün gesäumter Flamme, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zersetzt; Chlor verwandelt es in der Wärme in Quintichlornaphtylchlorür; concentrirte Schwefelsäure löst es, und kaltes Wasser scheidet einen in siedendem Wasser löslichen Körper ab.

2) Das Trichlornaphtylchlorür K wird erhalten durch Zersetzen der Bichlorwasserstoffverbindung C beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung. Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff muss mehrere Stunden mit weingeistiger Kalilösung, die man 4- bis 5mal erneuert, gekocht werden; man erhält so eine krystallinische, durch etwas braunes Oel verunreinigte Masse, die durch Abpressen zwischen Papier, Auflösen und Krystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigt wird.

Das so erhaltene Trichlornaphtylchlorür krystallisirt in sehr dünnen und kurzen Nadeln, die sich schwer in Alkohol und Aether, besser in Steinöl lösen; sie schmelzen bei + 125° und erstarren nach dem Erkalten zu einer trüben Masse.

Durch Destilliren wird dieser Körper nicht zersetzt, wenigstens hat das Destillat noch dieselbe Zusammensetzung, es ist aber in Alkohol und Aether weniger löslich als vor dem Destilliren, und krystallisirt aus den Lösungen in seideartigen, mikroskopischen Nadeln, die bei + 160° schmelzen und dann krystallinisch erstarren.

Auch durch Behandeln von Naphtylnitrür mit Chlor wird, nach Laurent, bei + 160° schmelzbares Trichlornaphtylchlorür erhalten.

3) Trichlornaphtylchlorür B. Das Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff B wird für sich destillirt, wobei sich Salzsäure entwickelt; das Destillat ist ein Gemenge der beiden isomeren Modificationen A und B; Aether löst aus demselben zuerst die Verbindung A, und lässt B zurück, das darauf in einer grofsen Menge Aether in der Siedhitze aufgenommen und durch Erkalten daraus krystallisirt erhalten werden kann. Die schiefen rhomboidischen Säulen schmelzen bei + 125°, beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch.

4) Trichlornaphtylchlorür E. Diese Verbindung wird aus dem flüssigen Trichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff X erhalten, sowohl beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung, als beim Destilliren für sich. Das Product wird zwischen Papier abgepresst, und mit etwas Aether gekocht, um das anhängende Oel zu entfernen, dann aus einer grofsen Menge Aether oder Steinöl krystallisirt. Die Krystalle sind farblos, biegsam, seidenartig, fast unlöslich in Alkohol und Aether, in der Hitze aber in Steinöl sehr leicht löslich; sie schmelzen bei + 170°, die Masse wird nach dem Erkalten krystallinisch.

k) Quintichlornaphtylchlorür.

Chlonaphtalas A. Sechsfachchlor-Naphtalen. Diese von Laurent entdeckte Verbindung ist $= C_{20}\,H_2\,Cl_6$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_5\end{matrix}\right.)\,Cl$. Um sie darzustellen, wird Bichlornaphtylchlorür in der Wärme mit Chlorgas behandelt, so lange Salzsäure entweicht, und das erhaltene Product durch Krystallisation aus Alkohol und Aether, worin es schwer löslich ist, gereinigt. Das Quintichlornaphtylchlorür bildet weiche, sechsseitige Säulen, die sich drehen lassen ohne zu brechen; sie lösen sich kaum in Alkohol oder Aether, aber leicht in Petroleum, sie schmelzen und erstarren bei + 143°, sind ohne Zersetzung destillirbar, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure verändern die Verbindung nicht, kochende Salpetersäure zersetzt dieselbe langsam und bildet Chloroxenaphtalisoxyd. Durch Kali wird es nicht verändert.

l) Perchlornaphtylchlorür.

Chlonaphtalis A. Ueberchlornaphtalen. Dieser von Laurent entdeckte Körper ist frei von Wasserstoff; seine Formel $= (C_{20}\,Cl_7)\,Cl$. Er wird erhalten, wenn man überschüssiges Chlor auf fortwährend flüssig erhaltenes Bichlornaphtylchlorür längere Zeit einwirken lässt. Das rohe Product wird aus Alkohol und Aether, worin es schwerlöslich ist, umkrystallisirt oder in Steinöl gelöst, und durch Aether aus dieser Lösung gefällt. Die Krystalle sind schwach gelb gefärbte, leicht zerbrechliche, nadelförmige Säulen mit Winkeln von 112° 30′ und 67° 30′. Sie schmelzen bei + 172°, die Masse erstarrt bei 138° krystallinisch, und wird weder durch Destillation für sich, noch durch Kochen mit weingeistigerKalilösung zersetzt.

Aufser den genannten Verbindungen führt Laurent noch mehrere auf, die auf 20 Aeq. Kohlenstoff eine ungerade Zahl von Atomen Wasserstoff und Chlor, also je x + $^1/_2$ Aeq. dieser Elemente enthalten; sie

als eigene Verbindungen anzuerkennen, dürfte etwas zu weit führen; da sie überdies keine besonderen Eigenschaften darbieten, so dürfte es genügen, sie mit Namen anzuführen; sie sind:

1) Laurent's Chlonaphtanchlorür, dessen empirische Formel $C_{40}H_{15}Cl_{9}$ ist, ist ein Gemenge oder eine Verbindung von 1 Aeq. Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff — $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl.2HCl$ mit 1 Aeq. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.)Cl.2HCl$.

2) Naphtalinchlorür mit Chlonaphteschlorür von Laurent, $C_{80}H_{29}Cl_{19}$, das ist 1 Aeq. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.)Cl.2HCl$ und 3 Aeq. Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $3[(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl.2HCl]$.

3) Chlonaphton von Laurent, dessen empirische Formel: $C_{40}H_{9}Cl_{7}$, ein Gemenge oder eine Verbindung von 1 Aeq. Bichlornaphtylchlorür $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl$ mit 1 Aeq. Trichlornaphtylchlorür

$$(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.)Cl.$$

4) Chlonaphtenchlorür von Laurent mit der Zusammensetzung $C_{40}H_{13}Cl_{9}$, danach eine Verbindung oder ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Bichlornaphtylchlorür-Chlorwasserstoff

$$(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl.HCl$$

mit Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl.2HCl$.

Verwandlungen der Naphtylchlorüre.

1) Durch Brom. Brom entzieht dem wasserstoffhaltigen Naphtylchlorür einen Theil des Wasserstoffs; es tritt an die Stelle des Wasserstoffs in das Radical, unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff, der fortgeht, oder mit dem Bromochlorür verbunden bleibt. Aehnliche, zum Theil identische Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Chlor auf Naphtylbromüre.

a) Bromonaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff [1]).

Naphtalinbichloribromid. Bromdreifachchlor-Naphtesaren. Ein von Laurent entdeckter Körper von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{8}Cl_{3}Br \text{ oder } (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right.)Cl.2HCl.$$

Um diese Verbindung darzustellen wird β-Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff in einem verschliefsbaren Glase mit Brom versetzt, welches man 48 Stunden einwirken lässt, darnach das unverbundene Brom, so wie das unveränderte Naphtylchlorür mit lauwarmem Alkohol fortgenommen, und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Beim frei-

[1]) Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt, 1850. p. 5. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVI, S. 299.

willigen Verdunsten der Lösung krystallisirt die neue Verbindung in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, die sich leicht in Aether lösen, doch nicht so leicht wie das β-Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff.

Durch Destillation für sich, wie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung wird die Verbindung zersetzt; welche Producte sich dabei bilden, ist nicht angegeben.

b) Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff.

Bromnaphtassubchlorür. Bromdoppeltchlor-Naphduen. Diese Verbindung ist von Laurent zuerst dargestellt; ihre Formel:

$$C_{20}H_7Cl_2Br \text{ oder } \left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.\right)Br\,.\,HCl.$$

Wird Naphtylbromür mit Chlorgas behandelt, so verdickt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich die neue Verbindung ab. Durch Krystallisiren aus kochendem Alkohol wird sie gereinigt und krystallissirt dann in rhombischen Tafeln, die bei + 165° schmelzen. Bei der trockenen Destillation erleidet sie Zersetzung, wobei Dämpfe von Salzsäure, Bromwasserstoff und freiem Brom entweichen.

c) Chlorbromnaphtylchlorür.

Chlorebronaphtis A. Bromdoppeltchlor-Naphtalen. Die Zusammensetzung ist, nach Laurent: $C_{20}H_5Cl_2Br$ oder $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\\Br\end{matrix}\right.\right)Cl$.

Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Chlornaphtylchlorür A; man übergiefst dieses mit Brom, und lässt es einen oder zwei Tage stehen. Das Product wird dann zuerst mit etwas Alkohol und Ammoniak abgewaschen und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst und daraus krystallirt. Die Krystalle sind sechsseitige Nadeln mit Winkeln von 120° bis 121°, farblos, lösen sich leicht in Alkohol, noch mehr in Aether, schmelzen bei 80°, und die vollständig erstarrte Masse sieht moiréeartig aus. Die Verbindung lässt sich destilliren und mit weingeistiger Kalilösung kochen, ohne sich zu verändern.

d) Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff.

Bronaphteschlorür. Doppeltbromvierfachchlor-Naphtessaren. Diese von Laurent entdeckte Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_6Cl_4Br_2$ oder $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right.\right)Br\,.\,2HCl$; sie entsteht, wenn Chlorgas über geschmolzenes Bromnaphtylbromür geleitet wird; es bildet sich hierbei ein dickes Oel, das mit Aether ausgezogen wird, wobei sich ein krystallinischer, durch Umkrystallisiren zu reinigender Körper abscheidet. Die neue Verbindung wird dadurch in farblosen, schiefen rhombischen Säulen erhalten, die sich in Alkohol und Aether schwer lösen, bei + 155° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Durch Destillation wird das Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff zersetzt, es entweicht Salzsäure, Bromwasserstoff und Brom-

dämpfe, und man erhält ein Gemenge von Bichlorobromnaphtylchlorür $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right.\right)Cl$ und Bichlornaphtylchlorür $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)Cl$.

Auch beim Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung wird es verändert; es bildet sich dabei ein, in feinen Nadeln krystallisirender Körper, der in Aether ziemlich leicht löslich ist.

e) Bichlorobromnaphtylchlorür.

Bromachlonaphtose A. Chloribronaphtose A. Bromdreifachchlor-Naphtalen. Diese Verbindung, von Laurent dargestellt, hat die Formel: $C_{20}H_4Cl_3Br$ oder $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right.\right)Cl$. Dieser Chemiker stellt sie so dar, dass Bichlornaphtylchlorür A mit Brom übergossen, der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, wobei sich Bromwasserstoff entwickelt.

Oder man lässt Chlorgas auf geschmolzenes Bromnaphtylbromür einwirken, und kocht den Rückstand mit einer weingeistigen Kalilösung.

Aus Aether, der mit wenig Alkohol versetzt ist, erhält man die Verbindung in feinen Nadeln krystallisirt, die wachsartig weich sind, sich ziemlich leicht in Aether, aber schwer in Alkohol lösen; sie sind schmelzbar, die Masse erstarrt bei + 105 bis 110°; bei höherer Temperatur lässt sie sich unverändert destilliren.

f) Chlorbibromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff.

Chlonaphtesbromür. Dekahexylsuperbromid. Doppeltchlorvierfachbrom-Naphtessaren. Die Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_6Cl_2Br_4$ oder $\left(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{matrix}\right.\right)Cl.2HBr$, und entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Brom auf Chlornaphtylchlorür $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.)Cl$, indem 4 Aeq. Brom, ohne Entwickelung von Bromwasserstoff aufgenommen werden. Ueberschüssiges Chlornaphtylchlorür wird mit Brom übergossen; aus der Lösung setzt sich bald eine weifse, krystallinische Kruste ab, die mit Aether abgewaschen und dann aus kochendem Aether krystallisirt wird; es scheiden sich schiefe rhombische Säulen ab. Diese sind farblos, schwerlöslich in Alkohol oder Aether, schmelzen über 100° unter Entwickelung von Bromdämpfen, bei stärkerem Erhitzen geht alles Brom fort und es bleibt Chlornaphtylchlorür zurück. Die Krystalle werden durch Kochen mit einer weingeistigen Kalilösung zersetzt, wobei sich ein krystallisirbarer, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper bildet, der ein Gemenge verschiedener Chlorobromüre ist.

g) Chlorobibromnaphtylchlorür.

Chlorebronaphtos. Bromechlonaphtos B. Doppeltchlor-doppeltbrom-Naphtalen. Dieser von Laurent ent-

deckte Körper: $C_{20}H_4Cl_2Br_2$ oder $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl\\Br_2\end{cases}\right)Cl$ wird so dargestellt, dass man geschmolzenes Bromnaphtylbromür A zuerst in der Wärme, zuletzt im Sonnenlicht, mit Chlor behandelt und das erhaltene Oel mit einer weingeistigen Kalilösung kocht. Die abgeschiedene Masse wird zuerst mit wenig Aether behandelt, wobei die Verbindung zurückbleibt, welche man dann aus einer gröſseren Menge kochenden Aethers umkrystallisirt. Die Krystalle sind lange, schiefe rhombische Säulen, die sich kaum in Alkohol oder Aether lösen, bei $+ 166^0$ schmelzen, und bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren.

Wird Brom auf Chlornaphtylchlorür F gegossen, so löst sich dieses unter Entwickelung von Bromwasserstoff, und bald erstarrt die Masse krystallinisch; man erhält die Krystalle durch Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Aether. In der Form sind diese Krystalle (nach Laurent) etwas verschieden von den vorigen; sie schmelzen bei $+ 170^0$, sonst haben sie gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften.

h) Tribromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff.

Chlorabronaphtesbromür. *Bibromure de naphtalin chlorobromée.* Chlorfünffachbrom-Naphtessaren. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= C_{20}H_6ClBr_5$ oder $\left(C_{20}\begin{cases}H_4\\Br_3\end{cases}\right)Cl\ .\ 2\,HBr$. Die Verbindung entsteht bei Einwirkung von übeschüssigem Brom auf Naphtylchlorür in gelinder Wärme, wobei sich viel Bromwasserstoff entwickelt; die Masse wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether gereinigt; die Krystalle sind kleine, stark glänzende, schiefe rhombische Säulen, die bei $+ 110^0$ schmelzen, dabei aber schon zersetzt werden unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen.

i) Trichlorobromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff.

Bromechlonaphtischlorür. Bronaphtesperchlorür. Bibromchlornaphtalinbichlorid. *Bichlorure de naphtalin chlorobibromée.* Doppeltbromfünffachchlor-Naphtessaren. Diese Verbindung hat die Formel: $C_{20}H_5Cl_5Br_2$, oder $\left(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_3\\Br\end{cases}\right)Br\ .\ 2\,HCl$; sie ist von Laurent entdeckt, und wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Bromnaphtylbromür, zuletzt in der Wärme; aus dem resultirenden flüssigen Oel scheiden sich bei Zusatz von wenig Aether krystallisirende Substanzen ab; das zurückbleibende Oel wird wiederholt mit Chlor behandelt, wobei sich dann zuletzt ein krystallinisches Gemenge dieser und der folgenden Verbindung ausscheidet. Dieses wird in kochendem Aether gelöst, und daraus krystallisirt zuerst diese Verbindung in schiefen rhomboidischen Säulen, die sich schwer in Aether lösen und bei $+ 150^0$ schmelzen. Werden die Krystalle etwas über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so ist die Masse nach dem Erkalten amorph und weich, wird sie dann gelinde angewärmt, so krystallisirt sie in schiefen rhombischen Tafeln.

Eine nur dimorphe Modification dieser Verbindung ist höchst wahrscheinlich das Bronaphtesperchlorür von Laurent, welches nach seiner früheren Angabe $C_{20} H_6 Cl_5 Br_2$ seyn sollte, also 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten müsste, als das Trichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff. Zur Annahme dieser wenig wahrscheinlichen Formel bestimmte Laurent der Umstand, dass dieser Körper in geraden rhombischen Säulen krystallisirt.

k) Trichlorobromnaphtylbromür.

Chloribronaphtus. Bromechlonaphtus. Doppeltbromdreifachchlor-Naphtalen. Diese von Laurent dargestellte Verbindung ist $C_{20} H_3 Cl_3 Br_2$ oder $\left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \\ Br \end{matrix}\right.\right) Br$; sie wird als ein weifses Pulver erhalten durch Behandeln der vorigen Verbindung mit einer siedenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol. In Aether gelöst, erhält man sie in schiefen Säulen mit rhombischer Basis. Diese Krystalle lassen sich ohne Veränderung destilliren.

Eine isomere Verbindung (Chloribronaphtus nach Laurent) wird erhalten, wenn man Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, mit Brom übergossen, einen Monat lang unter Einwirkung des Sonnenlichts stehen lässt; es ist ein weifses Pulver, in Aether fast unlöslich und ohne Zersetzung destillirbar.

Die aufgeführten Chlorobromüre oder Bromochlorüre sind alle von Laurent entdeckt und untersucht; er führt von diesen auch mehrere isomere Modificationen an und unterscheidet die gleich zusammengesetzten Verbindungen, je nachdem sie durch Einwirkung von Brom auf Naphtylchlorüre oder durch Einwirkung von Chlor auf Naphtylbromüre, und je nachdem sie aus isomeren Modificationen entstanden sind. Seine Unterscheidungen gründen sich auf abweichende Krystallformen, oder verschiedene Winkel der Krystalle und verschiedene Schmelzpunkte. Ob seine Angaben in dieser Hinsicht begründet sind, müssen spätere Untersuchungen zeigen. Jedenfalls wird man seine weiteren Chlorbromüre mit halben Aequivalenten nicht als eigenthümlich zu betrachten nöthig haben; er führt von diesen an:

Chlorebronaphtin:

$$C_{40} H_{11} Cl_4 Br = \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix}\right.\right) Cl + \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.\right) Cl$$

Chlorenbronaphtone:

$$C_{40} H_9 Cl_3 Br_4 = \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.\right) Br + \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.\right) Cl$$

Bromanchlonaphtone:

$$C_{40} H_9 Cl_6 Br = \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix}\right.\right) Cl + \left(C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}\right.\right) Cl$$

Bromenchlonaphtose:

$$C_{40} H_8 Cl_5 Br_3 = C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{matrix}\right\} Br + C_{20} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \\ Br \end{matrix}\right\} Cl$$

Chlorebronaphtinbromür:

$$C_{40}H_{11}Cl_4Br_5 = C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\Br_2\end{Bmatrix}Br + C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\\Br_2\end{Bmatrix}Cl + 2HCl$$

Bromachlonaphten:

$$C_{40}H_7Cl_7Br_2 = C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Br\\Cl_2\end{Bmatrix}Cl + C_{20}\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_3\\Br\end{Bmatrix}Cl$$

Bromenchlonaphtun:

$$C_{40}H_7Cl_6Br_3 = C_{20}\begin{Bmatrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{Bmatrix}Cl + C_{20}\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_2\\Br_2\end{Bmatrix}Cl.$$

Es lassen sich diese Verbindungen auch noch als aus anderen gemengt annehmen, und können wahrscheinlich noch viele solche Chlorobromüre zusammen krystallisirt erhalten werden.

2) Durch Salpetersäure. Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff oder Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit starker Salpetersäure längere Zeit gekocht, so erhält man neben Salzsäure und einem flüchtigen, dem Chlorcyan ähnlich riechenden Oel (vergl. Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff Seite 461), Phtalsäure (Naphtalinsäure von Laurent, oder Dekatetrylsäure von Berzelius) und Oxalsäure:

$$\underbrace{C_{20}H_6Cl_2}_{\text{Chlornaphtylchlorür}} + 12O = \underbrace{C_{16}H_4O_6}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{2C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}} + 2HCl.$$

Dies sind die Endproducte der Oxydation, denen jedoch andere intermediäre Producte voraufgehen.

Wird Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff oder Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mehrere Tage mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Salpetersäure gekocht, so erhält man eine saure Flüssigkeit und ein dickliches, gelbes Oel.

Die saure Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Phtalsäure und eine nicht näher untersuchte, in Wasser lösliche Säure, die sich beim Concentriren in öligen Tropfen aus der Lösung abscheidet, und mit Kali, Ammoniak und Kalk krystallisirbare Salze giebt.

Das in Salpetersäure nicht gelöste Oel enthält verschiedene Substanzen, namentlich Oxychloronaphtose, Oxychloronaphtalenos und Chlornaphtalinsäure. Wird nach deren Abscheidung das rückständige Oel destillirt, so erhält man fast reines Bichlornaphtylchlorür.

a) Oxychloronaphtalenos

ist eines dieser von Laurent entdeckten Producte der Einwirkung von Salpetersäure, welches nach einer einzigen unsicheren Analyse die Formel: $C_{18}H_8Cl_6O_2$ haben soll. Man erhält diesen Körper, wenn man das durch Salpetersäure erhaltene Oel in Aether löst, die abgeschiedene Substanz abfiltrirt und die ätherische Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlässt; es bilden sich kleine, farblose Säulen; diese werden zuerst mit wenig Aether, dann mit Kalilauge abgewaschen, und zuletzt in kochendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten glänzende rhombische Prismen auskrystallisiren. Diese Krystalle sind un-

löslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist oder Aether; sie schmelzen bei + 160° und destilliren bei höherer Temperatur, wie es scheint, unverändert über.

b) Oxychlornaphtalos.

Chloroxenaphtosoxyd (Laurent). Doppeltchlor-Naphphtalol ist auch von Laurent entdeckt; er giebt ihm, nach einer nicht ganz zuverlässigen Analyse, die Formel: $C_{20}H_4Cl_2O_4$; nach Kolbe könnte diese Verbindung angesehen werden als das Bioxychlorid des gechlorten Alizyls, des im Alizarin enthaltenen gepaarten Radicals: $(C_{18}H_5O_2)^\frown C_2$. Es wäre dann das Oxychlornaphtalos:

$$(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)^\frown C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right..$$

Um diesen Körper darzustellen, wird der durch Salpetersäure gebildete ölige Körper mit seinem gleichen Volum Aether gemischt, und die Lösung nach einer halben Stunde abfiltrirt, der gelbe, pulverige Rückstand mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali gekocht, wobei sich Chlornaphtalinsäure löst, während Oxychlornaphtalos im Rückstand bleibt, welches durch Auflösen in der 30- bis 40fachen Menge von siedendem Weingeist krystallisirt erhalten wird. Die mikroskopischen, glänzenden, gelben Krystalle werden am Licht schwarz, sie sind unlöslich in Wasser und auch nur wenig in Alkohol oder Aether löslich, schmelzen bei + 98° und sublimiren bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in schiefwinkligen, länglichen Blättchen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxychlornaphtalos mit rothbrauner Farbe ohne Zersetzung, Wasser fällt es wieder unverändert; eine siedende weingeistige Kalilösung verändert es nicht; kochende Salpetersäure verwandelt es in Chlornaphtisinsäure.

c) Chlornaphtisinsäure.

Chlornaphtalinsäure. Einfachgechlortes Wasserstoff-Naphtalat ist von Laurent entdeckt. Ihre Formel ist $HO\,.\,C_{20}H_4ClO_5$, vielleicht ist sie Chloralizylsäure und ihre rationelle Formel dann $HO\,.(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\,C_2,^\frown O_3$ (Kolbe). Ueber die Constitution dieser Säure ist noch zu wenig bekannt, um sagen zu können, welche Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. Um die rohe Säure, welche sich unrein aus der ätherischen Lösung des durch Salpetersäure entstandenen Oels abgeschieden hat, zu reinigen, wird sie in ihrem 15- bis 20fachem Volumen Weingeist, mit Zusatz von etwas kohlensaurem Kali, in der Siedhitze gelöst; aus der mit Salpetersäure neutralisirten Flüssigkeit scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Enthielt die rohe Säure noch Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff, so ist es besser, sie in kaustischem Kali zu lösen und mit Salpetersäure zu fällen.

Die aus schwachem Alkohol abgeschiedenen Krystalle bestehen aus je zwei zusammenhängenden Blättchen mit einspringenden Winkeln; sie sind gelblich, durchsichtig, geruchlos, verändern sich nicht an der Luft, schmelzen bei ungefähr + 200°, beim Erkalten wird die Masse krystallinisch und besteht aus rechtwinkligen Prismen mit einspringenden Winkeln. Bei höherer Temperatur destillirt die Chlornaphtisin-

säure unverändert über. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich nur wenig in kochendem Alkohol und Aether; concentrirte Schwefelsäure löst sie, Wasser fällt sie unverändert aus der Lösung.

Die Chlornaphtisinsäure bildet mit den Basen nur schön gefärbte Salze in verschiedenen Abstufungen von schön Gelb durch Orange und Roth zum Carminroth. Alle diese Salze sind in Wasser fast unlöslich, auch das Kali- und Ammoniaksalz sind wenig löslich, jedoch krystallisirbar. Wegen der starken Färbung kann man eine Lösung der Säure oder ein damit getränktes Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Basen anwenden. Salpetersäure entzieht den Salzen ihre Base; beim Glühen der trockenen Salze bleibt Metallchlorid, gemengt mit Kohle, zurück, und es bildet sich ein flüchtiger, krystallisirbarer Körper.

Chlornaphtisinsaures Ammoniak. Man stellt dieses Salz direct durch Sättigen der Säure mit der Base dar; es krystallisirt aus der siedenden Lösung in schwachem Weingeist in seidenartigen, carmoisinrothen Nadeln; beim Erhitzen wird es zersetzt und bildet ein krystallinisches Sublimat; im Rückstande bleibt Kohle.

Chlornaphtisinsaurer Baryt. Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von Chlorbaryum mit dem Ammoniaksalz gefällt; das Salz setzt sich bei verdünnten Lösungen allmälig in sehr dünnen, orangegelben, glänzenden Nadeln ab, die bei $+ 100^0$ getrocknet, röthlich werden.

Chlornaphtisinsaures Bleioxyd. Wird eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer siedenden weingeistigen Lösung von Chlornaphtisinsäure zersetzt, so scheidet sich das Bleisalz in seideglänzenden, vierseitigen Prismen ab. — In basisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht ein pulveriger, orangefarbener Niederschlag.

Chlornaphtisinsaures Kali. Um dieses Satz krystallisirt zu erhalten, wird 1 Thl. Kalihydrat in 10 bis 15 Thln. Wasser oder Alkohol gelöst und die Lösung siedend mit der Säure gesättigt; beim Erkalten krystallisirt das Salz in carmoisinrothen, seideglänzenden Nadeln.

Die Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes, in der 30fachen Menge Wasser gelöst, fällt weiter: Alaunlösung orange; schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul braun; schwefelsaures Cadmiumoxyd roth, der schwere Niederschlag besteht unter dem Mikroskop aus glänzenden, gelblichen, schweren Nadeln, die kreuzweise zusammensitzen; Chlorcalcium wird erst nach einigen Minuten gefällt, der Niederschlag besteht aus röthlich-gelben Nadeln; Chlorkobalt wird sogleich carminroth gefällt, nach dem Trocknen ist der Niederschlag braun und nimmt beim Reiben eine prächtige rothe Farbe an; in essigsaurem Kupferoxyd bildet sich ein carminrother, krystallinischer Niederschlag; Magnesiasalze werden nicht gefällt, der Niederschlag in Quecksilberchlorid ist rothbraun; in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der Kälte ein gelatinöser, blutrother, in der Hitze ein krystallinischer, carminrother Niederschlag; aus Strontiumchlorid scheiden sich röthlich-gelbe Krystallnadeln ab.

d) Bichlorbinitronaphtylchlorür.

Chlorininaphtus. Trichlorbinitronaphtalin $C_{20}H_3Cl_3\,2\,NO_4$ oder $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}Cl$. Das Bichlornaphtylchlorür wird nur sehr lang-

sam beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt, so dass, wenn 8 bis 10 Gramme des Chlorürs in einer Retorte 48 Stunden mit Salpetersäure gekocht werden, nur ein Theil verändert wird. Beim Umkrystallisiren der Masse aus Aether erhielt Laurent gelbe Krystalle, die weich sind und die Elemente Wasserstoff, Chlor und Untersalpetersäure in einem solchen Verhältniss enthalten, dass sie sich betrachten lassen als ein Gemenge von 3 Aeq. Bichlornitronaphtylchlorür (Chlori-Ninaphtos nach Laurent) mit 1 Aeq. Bichlorbinitronaphtylchlorür oder von 5 Aeq. Bichlorbinitronaphtylchlorür mit 3 Aeq. Bichlornaphtylchlorür.

e) Oxychlornaphtalis.

Chloroxenaphtalisoxyd (Laurent). Sechsfachchlor-Naphtalol. Dieser von Laurent entdeckte Körper ist $= C_{20} Cl_6 O_4$, nach Kolbe vielleicht Perchloralizyl-Bioxychlorid

$$(C_{18} Cl_5 O_2)^\frown C_2, \begin{cases} O_2 \\ Cl \end{cases}.$$

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Quintinaphtylchlorür; die Zersetzung desselben geht aber so langsam vor sich, dass man 10 Gramme des Chlorürs 3 bis 4 Tage mit überschüssiger Salpetersäure kochen muss. Es wird eine saure, wässerige Lösung erhalten, aus der bei Zusatz von Wasser sich eine weiſse, krystallinische Masse abscheidet, wahrscheinlich gechlorte Phtalsäure (Chlophtalinsäure Laurent); bei der wässerigen Lösung ist eine gelbe, harzartige Masse erhalten, die zuerst mit Aether abgewaschen und dann in kochendem Steinöl gelöst wird; schon nahe unter dem Siedepunkt des Oels setzen sich glänzende, goldgelbe Schuppen ab, die nochmals aus Steinöl umkrystallisirt werden.

Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol unlöslich, er löst sich in kochendem Aether und scheidet sich beim Erkalten in leichten, glänzenden Schuppen ab. Er schmilzt bei hoher Temperatur und destillirt gröſstentheils unverändert über. Durch kochende Salpetersäure wird er verändert. Kali und Ammoniak zersetzen das Chloroxenaphtalisoxyd, es bildet sich neben Chlormetall augenblicklich ein schönes, carminrothes Salz, aus welchem Säuren einen neuen Körper abscheiden, die

f) Die Chloroxenaphtalesinsäure.

Fünffachgechlortes Wasserstoff-Naphtalat oder Fünffachchlor-Naphtalat (nach Gerhardt), von Laurent entdeckt, dessen Zusammensetzung ist $HO . C_{20} Cl_5 O_5$, oder nach Kolbe möglicherweise Perchloralizylsäure $= HO . (C_{18} Cl_5 O_2)^\frown C_2, O_3$. Die aus dem Kalisalz gefällte rohe Säure wird durch Krystallisiren aus Aether, oder Auflösen in Kali und Fällen mit Säure gereinigt. Sie entsteht aus dem Chloroxenaphtalisoxyd durch Entziehung von Chlor und Eintreten von Sauerstoff: $C_{20} Cl_6 O_4 + KO = C_{20} Cl_5 O_5 + K Cl$.

Die Säure bildet mit Kali und Ammoniak rothe Salze, die in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser nur wenig löslich sind. Um sie krystallisirt zu erhalten, wird eine siedende Lösung der Säure in Weingeist mit der Base gesättigt.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Naphtylchlorüre entstehenden Verbindungen stehen also in einem einfachen Verhältniss zu einander. Als das gemeinschaftliche Radical lässt sich das Alizyl $[(C_{18}H_5O_2)^\frown C_2]$ ansehen; das Oxychlornaphtalos ist:

$$(C_{18}\begin{cases}H_4\\ Cl\end{cases}O_2)^\frown C_2, \begin{cases}O_2\\ Cl\end{cases};$$

das Oxychlornaphtalis ist: $(C_{18}Cl_5O_2)^\frown C_2 \begin{cases}O_2\\ Cl\end{cases}$; ebenso ist die Chlornaphtalinsäure: $HO\,.\,(C_{18}\begin{cases}H_4\\ Cl\end{cases}O_3)^\frown C_2, O_3$, und die Chloroxenaphtalesinsäure: $HO\,.\,(C_{18}Cl_5O_2)^\frown C_2, O_3$ (Kolbe).

3) Durch Schwefelsäure. Schwefelsäure löst viele Naphtylchlorüre auf und bildet mit ihnen unter Abscheidung von Wasser gepaarte Dithionsäuren, in denen ein chlorhaltiges Naphtylradical als Paarling enthalten ist. Bei Behandlung von Naphtylchlorür oder Chlornaphtylchlorür mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Chlornaphtyldithionsäure und Bichlornaphtyldithionsäure (Zinin).

Bichlornaphtylchlorür und Trichlornaphtylchlorür bilden mit Schwefelsäure die Trichlornaphtyldithionsäure und die Quadrichlornaphtyldithionsäure (Laurent).

Das Quintichlornaphtylchlorür scheint sich dagegen nicht mit Schwefelsäure zu verbinden.

4) Durch Schwefelammonium [1]. Versetzt man die siedende weingeistige Lösung von β-Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, so wird die Flüssigkeit braun, trübt sich dabei fast augenblicklich, und es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, der wie Schwefelblumen aussieht. Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zwischen den Formeln $C_{20}H_7ClS_4 . 2HO$ und $C_{20}H_6Cl_2S_4 . 4HO$ liegen. Dieser Körper ist fast unlöslich in Alkohol oder Aether; bei der Destillation wird er zersetzt; es bilden sich zwei Oele und Salzsäure, und Kohle bleibt zurück. Er löst sich beim Sieden in einer weingeistigen Kalilösung; Wasser fällt aus der Lösung eine gelbe, zähe Flüssigkeit. Siedende Salpetersäure zersetzt die Schwefelverbindung und bildet ein Oel, das beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser krystallisirt.

Das krystallinische Chlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff verhält sich gegen Schwefelammonium ähnlich, wie das vorige. Die Zusammensetzung des erhaltenen schwefelartigen Niederschlags ist $C_{20}H_8Cl_4S_2$ mit $2HO$ oder $4HO$. *Fe.*

Naphtyldithionsäuren sind gepaarte Säuren, welche Naphtyl oder einen Abkömmling desselben als Paarling von Schwefel enthalten. Sie entstehen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, indem sich gleichzeitig aus dem Sauerstoff der Schwefelsäure und dem Wasserstoff des Naphtyls Wasser bildet, welches mit der entstandenen Dithionsäure als Hydratwasser verbunden bleibt.

Auch die Bromüre, Chlorüre und Nitrüre des Naphtyls bilden bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure gepaarte Dithionsäuren, in welchen ein Bromür, Chlorür oder Nitrür des Naphtyls der Paarling

[1] Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt 1850, p. 4. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 499.

ist. Diese Säuren entstehen aus den Bromüren, Chlorüren und Nitrüren unter gleichen Umständen wie die Naphtyldithionsäuren aus reinem Naphtylwasserstoff.

Von den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Naphtalin entstehenden gepaarten Säuren sind nur zwei genauer untersucht (vergl. S. 438):

a) Naphtyldithionsäure: $HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$.

b) Thionaphtalinsäure: $2HO.\left\{\begin{matrix}(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\SO_2\end{matrix}\right)^\frown S_2, O_5.\\SO_3\end{matrix}\right.$

a) Naphtyldithionsäure.

Naphtalinschwefelsäure (Faraday). Naphtalinunterschwefelsäure (Berzelius). Sulfanaphtansäure (Laurent). Sulfonaphtalinschwefelsäure. Normal-Sulfonaphtalat. Diese gepaarte Schwefelsäure ist von Faraday entdeckt, und später namentlich von Berzelius, Liebig, Wöhler, Regnault u. A. untersucht.

Ihre Formel ist: $HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$ (Kolbe), (nach Berzelius: $HO.2C_{10}H_4 + S_2O_5$).

Sie wird am besten so dargestellt, dass man durch Aufkochen concentrirtes Schwefelsäurehydrat in einem verschlossenen Glase auf $+90^0$ erwärmt und dann geschmolzenes wasserfreies Naphtalin in kleinen Stücken nach und nach einträgt, so lange es noch aufgenommen wird, so dass nach halbstündigem Erwärmen, auf Zusatz von Wasser nichts, oder nur wenig wieder abgeschieden wird. Ist die Säure mit Naphtalin gesättigt, so wird sie in Wasser gelöst; es scheidet sich beim Erkalten zuerst etwas unverändertes Naphtalin ab; das saure Filtrat wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, um die freie Schwefelsäure abzuscheiden, wobei zugleich etwas Farbstoff mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt. Die davon abfiltrirte Salzlösung enthält naphtyldithionsauren und thionaphtalinsauren Baryt. Um beide zu trennen, concentrirt man die Lösung durch Abdampfen, und mischt sie mit ihrem doppelten Volum Weingeist; es fällt dann thionaphtalinsaurer Baryt pulverförmig nieder, während das Salz der Naphtyldithionsäure gelöst bleibt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der Flüssigkeit auskrystallisirt (Liebig und Wöhler).

Eine zweite Art der Abscheidung der Naphtyldithionsäure aus der sauren Lösung ist die, dass man letztere nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts nach und nach mit noch nassem kohlensauren Baryt versetzt, bis sie allmälig durch Abscheiden von Schuppen des naphtyldithionsauren Baryts eine breiartige Beschaffenheit annimmt; dieses Salz bildet sich zuerst und ist in der sauren Flüssigkeit wenig löslich. Das abgeschiedene Salz wird abfiltrirt, abgepresst und aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Von der Reinheit des naphtyldithionsauren Baryts kann man überzeugt seyn, wenn seine weingeistige Lösung durch essigsaures Bleioxyd nicht getrübt wird (Berzelius).

Um die Säure aus dem Barytsalz zu scheiden, wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die überschüssige Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd fortgenommen, und das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; die von Schwefelwasserstoff befreite

Flüssigkeit wird dann im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, wobei eine syrupdicke Flüssigkeit bleibt, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt.

Faraday hielt diese Säure für eine Verbindung von unverändertem Naphtalin mit Schwefelsäure ($C_{20}H_8 + 2SO_3$); Berzelius zeigte, dass sie Unterschwefelsäure enthalte, wie er annimmt, mit Naphtalin verbunden ($C_{20}H_8S_2O_5$); aus Regnault's Untersuchung ergab sich, dass die Säure Naphtalin — 1 Aeq. Wasserstoff, also Naphtyl enthalte, verbunden mit Unterschwefelsäure; diese Zusammensetzung, welche von Laurent bestätigt wurde, erklärt dann auch auf einfache Weise die Bildung der Säure:

$$\underbrace{(C_{20}H_7).H}_{\text{Naphtalin}} + 2SO_3 = \underbrace{HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5}_{\text{Naphtyldithionsäure.}}$$

Die trockene Naphtyldithionsäure ist krystallinisch, farblos, hart und spröde; sie hat einen stark sauren und bittern, hintennach metallischen Geschmack, enthält neben basischem Wasser noch 2 Aeq. Krystallwasser $= HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5 + 2HO$, das sich nicht durch Erwärmen abscheiden lässt. Sie zerfliefst an feuchter Luft, ist in allen Verhältnissen in Wasser, sehr leicht auch in Weingeist löslich, sowie auch in Baum- oder Terpentinöl. Die concentrirte wässerige Lösung wird beim Erwärmen zuerst gelb, darauf braun, und enthält dann einen gelben Farbstoff, der auch in die meisten Salze übergeht; er lässt sich nur aus dem Barytsalz abscheiden, wenn man dieses mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Lösung darauf mit etwas Bleioxyd behandelt (Berzelius).

Die Naphtyldithionsäure schmilzt bei + 90° bis 100°, nach dem Erkalten erstarrt sie wieder krystallinisch; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich leicht, bei + 120° fängt sie an sich zu schwärzen, bei höherer Temperatur entweicht neben schwefliger Säure noch Schwefelsäure und etwas Naphtalin; der Rückstand enthält jedoch noch immer, selbst wenn er bis zum schwachen Glühen erhitzt war, etwas unzersetzte Naphtyldithionsäure.

Verwandlungen der Naphtyldithionsäure. Mit Salpetersäure behandelt, wird die Naphtyldithionsäure in Nitronaphtyldithionsäure (Laurent's Sulfaninaphtesinsäure) verwandelt,

$$= HO.(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix})^\frown S_2, O_5;$$

diese Säure ist, nach Laurent's neueren Untersuchungen, nicht blofs isomer, sondern identisch mit der Dithionsäure, welche durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Naphtylnitrür ($C_{20}H_7NO_4$) entsteht (siehe „Naphtylnitrür, Verwandlungen durch Schwefelsäure“); sie giebt auch bei der Behandlung mit Schwefelammonium Naphtionsäure.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure entsteht Binitronaphtyldithionsäure $= HO.(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\2(NO_4)\end{Bmatrix})^\frown S_2, O_5$; das Ammoniaksalz dieser Säure: $NH_4O.(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\2NO_4\end{Bmatrix})^\frown S_2, O_5$, krystallisirt in gelben Nadeln; die Lösung desselben wird von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, wobei sich eine neue Säure

bildet, vielleicht Nitrosulfonaphtalidamsäure oder Nitronaphtionsäure (Laurent)[1]).

Naphtyldithionsaure Salze. Sie sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, haben einen bittern, fast metallischen Geschmack; an der Luft erhitzt, entzünden sie sich und brennen mit rufsender Flamme; sie geben bei der trockenen Destillation schweflige Säure und Kohlensäure, und im Rückstande bleibt, je nach der Hitze, die einwirkt, und der Natur der Base, ein schwefelsaures Salz, oder ein Metallsulfid mit Kohle gemengt, zurück.

Naphtyldithionsaures Ammoniak. Das Salz krystallisirt in feinen, an der Luft nicht veränderlichen Nadeln; beim Abdampfen der Lösung wird es sauer; trocken erhitzt, schmilzt es, zersetzt und entzündet sich.

Naphtyldithionsaurer Baryt: $BaO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5 + 2HO$. Das aus der wässserigen Lösung krystallisirte Salz bildet feine, lockere, sich fast fettig anfühlende Krystallschuppen; aus einer kochend gesättigten Lösung in wässerigem Weingeist krystallisirt es in grofsen, durchsichtigen Blättern, die beim Trocknen undurchsichtig und silberglänzend werden. Das Salz ist in Wasser löslich, mehr aber in reinem, als in solchem, welches freie Säure enthält: nach Regnault lösen 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur $1\,^1/_7$ Thl. des Salzes, in der Siedhitze $4^3/_4$ Thle.; nach Berzelius ist es in viel gröfserer Menge löslich, es löst sich aber so langsam, selbst in der Wärme, dass man durch Auflösen des festen Salzes nicht wohl eine gesättigte Lösung erhält. Auch löst es sich in wasserfreiem Weingeist und Aether.

Beim Erhitzen verliert das Salz 1 Aeq. Wasser; stark erhitzt, entzündet es sich an der Luft; in einer Retorte erhitzt, zersetzt es sich über $+ 260^0$; dabei bildet sich Naphtalin, Theer, Kohlensäure und schweflige Säure, und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Baryt, gemengt mit Schwefelbaryum und Kohle.

Naphtyldithionsaures Bleioxyd: $PbO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$. Das neutrale Salz verhält sich ganz wie das Barytsalz; es ist leicht in Wasser löslich, sowie auch in Alkohol; die Gegenwart freier Säure vermindert seine Löslichkeit. Aus einer in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es in Blättchen, die sich wie Glimmer leicht spalten lassen.

Wird die wässerige Lösung des neutralen Salzes mit Bleioxyd gekocht, so lange sich noch etwas löst, so scheidet sich beim Erkalten ein pulverförmiges, basisches Salz: $2PbO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$ ab. — Mit noch mehr Bleioxyd gekocht, bildet sich eine weiche, unlösliche, beim Erkalten erhärtende Verbindung, welche 4 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Säure enthält.

Naphtyldithionsaures Kali: $KO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5 + HO$. Das Kalisalz krystallisirt in kleinen, weifsen, glänzenden Flittern; es ist luftbeständig, verliert in der Wärme 1 Aeq. Wasser; in Wasser ist es nicht sehr leicht löslich.

Naphtyldithionsaures Silberoxyd: $AgO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$. Zur Darstellung des Silbersalzes wird Silberoxyd in der wässerigen Säure gelöst; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich glimmerar-

[1]) Compt. rend. de l'académ. XXXI. p. 537. — Journ. für prakt. Chem. LII, S. 58. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 157.

tige Schuppen; es ist an der Luft unveränderlich, löst sich bei + 20° in 10 Thle. Wasser; das gelöste Salz wird auch durch anhaltendes Sieden nicht zersetzt.

Von den naphtyldithionsauren Salzen der übrigen Basen ist wenig bekannt; die naphtyldithionsauren Salze von Eisenoxydul, Kupferoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Strontian und Zinkoxyd sind krystallisirbar; das Kalk- und Magnesiasalz krystallisiren schwierig; das Natronsalz verhält sich ganz wie das Kalisalz, nur zeigt es den metallischen Geschmack stärker, als irgend ein anderes; die Lösung von Quecksilberoxydul in Naphtyldithionsäure trocknet zu einer weifsen Salzmasse ein, die durch Wasser und Alkohol zersetzt wird unter Zurücklassung eines gelben, basischen Salzes; das Quecksilberoxydulsalz, durch Auflösen des Oxyds in der Säure dargestellt, ist gelb und zerfliefslich.

b) Thionaphtalinsäure.

Thionaphtyldithionschwefelsäure. Naphtinunterschwefelsäure. Naphtinschwefelsäure. Sulfonaphtinschwefelsäure. Diese Säure ist von Berzelius entdeckt, der dafür die unwahrscheinliche Formel: $C_{22}H_9O_2 + 2S_2O_5$ aufstellte; Laurent [1]) gab als richtige Zusammensetzung, nach seiner Ansicht $4SO_3 . C_{20}H_8$; Kolbe bezeichnet sie als eine Doppelsäure von Schwefelsäure mit Thionaphtyldithionsäure, sie ist dann:

$$2HO . \left\{ \begin{matrix} (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ SO_2 \end{matrix} \right.)^{\frown} S_2, O_5. \\ SO_3 \end{matrix} \right.$$

Das Säurehydrat enthält die Elemente von 1 Aeq. Naphtalin und 4 Aeq. Schwefelsäurehydrat. Die Thionaphtalinsäure entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Naphtalin neben der Naphtyldithionsäure; um sie von dieser zu trennen, wird die saure Flüssigkeit, welche durch Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten ist, ungefähr zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt gesättigt; es scheidet sich dabei hauptsächlich naphtyldithionsaurer Baryt ab; die von diesem Salz abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann vollständig mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung im Wasserbade abgedampft, und dann in das zwei- bis dreifache Volum Alkohol gegossen; hierbei scheidet sich nun der thionaphtalinsaure Baryt in körnigen Krystallen aus. Um dieselben zu reinigen, werden sie mit Alkohol abgewaschen. Aus dem Barytsalz wird die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleioxyd fortgenommen, und aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum trocknet sie zu einer blättrig-krystallinischen, nicht ganz farblosen Masse ein.

Die Thionaphtalinsäure fühlt sich talkartig an, schmeckt sauer, dabei aber auch bitter, und wird an der Luft nicht feucht (?); am Licht färbt sie sich. Sie ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Die thionaphtalinsauren Salze verhalten sich im Ganzen wie die naphtyldithionsauren, sie sind leicht in Wasser löslich, in Alkohol jedoch weniger als diese; haben einen bittern, etwas metallischen

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. 1849, p. 390. — Annalen der Chem. und Pharm. LXXII, S. 297.

Geschmack, ertragen eine hohe Temperatur, ehe sie zersetzt werden; bei der Zersetzung entwickeln sich Dämpfe von Naphtalin und ein eigenthümlich sauer riechendes Gas.

Thionaphtalinsaurer Baryt: $2 BaO . \left\{ \begin{matrix} (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ SO_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5 \\ SO_3 \end{matrix} \right.$ Das Barytsalz löst sich in kaltem Wasser so äufserst langsam, dass man es für unlöslich halten könnte, selbst in siedendem Wasser ist es so wenig löslich, dass es fast unmöglich ist, auf diese Weise eine gesättigte Lösung zu erhalten. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung wird das Salz in nicht krystallinischen Massen erhalten; in Weingeist ist es schwerlöslich, aber nicht unlöslich. Die neutralen Lösungen des Salzes färben sich beim Erhitzen schwach; aus einer schwach sauren Lösung scheidet sich wieder farbloses Salz ab.

Thionaphtalinsaures Bleioxyd: $2 PbO . \left\{ \begin{matrix} (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ SO_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5 \\ SO_3 \end{matrix} \right\} + 4 HO$. Das Bleioxydsalz ist dem vorigen sehr ähnlich; es ist leicht löslich in Wasser, aber fast ganz unlöslich in Weingeist; dadurch lassen sich die Barytsalze von Naphtyldithionsäure und Thionaphtalinsäure scheiden, wenn man die weingeistige Lösung beider mit naphtyldithionsaurem Bleioxyd versetzt, es fällt alsdann thionaphtalinsaures Bleioxyd nieder.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 4 Aeq. Wasser, die erst bei 220° fortgehen.

Von den übrigen Salzen der Thionaphtalinsäure ist wenig bekannt.

Das thionaphtalinsaure Ammoniak bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten als weifse, körnige Salzmasse zurück; beim Verdampfen seiner Lösung in der Wärme wird es sauer.

Das thionaphtalinsaure Kali bleibt beim freiwilligen Verdunsten als ein weifses, körniges Salz zurück, welches in Alkohol schwer löslich ist.

Das thionaphtalinsaure Natron krystallisirt schwer. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

c) Bromnaphtyldithionsäure.

Bromsulfonaphtalinsäure [1]). Diese gepaarte, von Laurent entdeckte Säure entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylbromür; sie hat die Formel: $HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Zu ihrer Darstellung wird Naphtylbromür in gelinder Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, und mit Kali neutralisirt, darauf die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und filtrirt, wobei etwas Naphtylbromür zurückbleibt. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich ein Krystallbrei aus, der auf ein Filter gebracht und etwas abgewaschen, dann aus siedendem Weingeist krystallisirt wird; die Krystalle sind das Kalisalz der Bromnaphtyldithionsäure.

Bromnaphtyldithionsaurer Baryt: $BaO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Zur Darstellung dieses Salzes wird die nicht zu verdünnte Lösung des

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 392. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 440.

Kalisalzes mit heifser, concentrirter Chlorbaryumlösung gemischt, wobei sich ein krystallinischer, in kaltem Wasser kaum löslicher Niederschlag bildet.

Bromnaphtyldithionsaures Kali: $KO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Br \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$, wird nach dem angegebenen Verfahren aus der rohen Säure rein erhalten. Es ist krystallinisch, in kaltem Wasser wenig löslich, bei der Siedhitze löst es sich ziemlich leicht in Wasser oder Alkohol. Kochende Salpetersäure zersetzt dasselbe; aus der sauren Lösung wird, durch Abdampfen zur Trockne, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Neutralisation mit Kali, ein gelber, pulveriger Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser kaum löslich ist; getrocknet entzündet er sich beim Erhitzen in einem Glasrohr. Ob dieser Körper ein Nitronaphtylbromürkalium: $\left(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br \\ NO_4 \end{matrix} \right. \right) K$ sey, wie Laurent meint, ist nicht näher untersucht.

Die Lösung von bromnaphtyldithionsaurem Kali fällt die nicht zu verdünnten Lösungen von Chlorcalcium und von essigsaurem Bleioxyd weifs; die Lösungen der Salze von Kobalt, Mangan, Magnesia, Nickel, Quecksilber, Silber und Zink werden davon nicht gefällt.

d) Bibromnaphtyldithionsäure.

Dibromsulfonaphtalinsäure. Von Laurent entdeckte Säure; ihre Zusammensetzung ist $HO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Sie entsteht beim Auflösen von Bromnaphtylbromür in heifser, rauchender Schwefelsäure; die erkaltete Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Kali gesättigt, und darnach siedend filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz; durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Bibromnaphtyldithionsaurer Baryt: $BaO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Zur Darstellung des Barytsalzes wird eine siedende Lösung des Kalisalzes mit einer heifsen, verdünnten Lösung von Chlorbaryum versetzt; beim Erkalten krystallisirt das Barytsalz in mikroskopischen Nadeln.

Bibromnaphtyldithionsaures Kali: $KO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Br_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Dieses Salz verhält sich ganz ähnlich wie das bromnaphtyldithionsaure Kali.

e) Chlornaphtyldithionsäure.

Chlorsulfonaphtalinsäure. Chlornaphtalasunterchwefelsäure. Sulfo-b-chlornaphtalidschwefelsäure. Diese Säure ist von Zinin entdeckt; ihre Formel ist: $HO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$, sie entsteht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Naphtylchlorür. Beim Auflösen von Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff in heifser rauchender Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Salzsäure eine chlorhaltige, gepaarte Säure, die vielleicht identisch ist mit der aus Naphtylchlorür erhaltenen (Laurent).

Zur Darstellung der Säure wird 1 Volum Naphtylchlorür mit 2 Volumen englischer Schwefelsäure gemischt, und die Masse unter Umrühren eine Stunde lang auf + 140° erwärmt. Es entsteht eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen für sich keine Veränderung erleidet, bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser aber zu einer weifsen, butterartigen, kaum krystallinischen Masse gesteht; diese wird auf einem Ziegelstein ausgebreitet, worin sich die freie Schwefelsäure einsaugt, während die gepaarte Säure als weifse Masse zurückbleibt.

Die Chlornaphtyldithionsäure ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter Verbreitung eines naphtalinartigen Geruchs; sie sättigt die Basen leicht und bildet meist leichtlösliche Salze.

Chlornaphtyldithionsaures Ammoniak ist eine weifse, leicht lösliche, nicht krystallisirbare Masse.

Chlornaphtyldithionsaurer Baryt: $BaO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.) ^\frown S_2, O_5$.
Das Barytsalz krystallisirt in mikroskopischen, mattweifsen Nadeln und ist schwer löslich; bei 150° getrocknet, ist es wasserfrei.

Chlornaphtyldithionsaures Kali: $KO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right.) ^\frown S_2, O_5$ ist ein mattes, weifses, in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlösliches Pulver.

Das gelöste Ammoniaksalz giebt mit Bleioxydsalzen einen weifsen, pulverförmigen, fast unlöslichen, mit Eisenoxydulsalzen einen weifsen, flockigen, mit Kupferoxydsalzen einen bläulichen, mit Silbersalzen einen weifsen, käsigen, bei + 100° schon sich zersetzenden Niederschlag; alle diese Niederschläge sind in Wasser etwas löslich.

f) Bichlornaphtyldithionsäure.

Chlornaphtalesunterschwefelsäure. Dichlorsulfonaphtalinsäure. Sulfoc-chlornaphtalidschwefelsäure. Diese Säure ist auch von Zinin entdeckt; sie hat die Zusammensetzung $HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) ^\frown S_2, O_5$, und ist eine Verbindung von Bichlornaphtyl mit Unterschwefelsäure. Sie wird erhalten bei der Behandlung von Chlornaphtylchlorür mit Schwefelsäurehydrat. Die Darstellungsmethode ist genau dieselbe wie bei der Chlornaphtyldithionsäure.

Bei Einwirkung von heifser rauchender Schwefelsäure auf Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff entsteht Salzsäure und eine gepaarte chlorhaltige Dithionsäure, wahrscheinlich Bichlornaphtyldithionsäure (Laurent).

Die Bichlornaphtyldithionsäure ist eine butterartige, weifse, in Wasser leicht lösliche Masse.

Das Bichlornaphtyldithionsaure Ammoniak ist ein sehr leicht lösliches, nicht weiter untersuchtes Salz.

Bichlornaphtyldithionsaurer Baryt: $BaO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.) ^\frown S_2, O_5$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in weifsen, silberglänzenden Nadeln.

Bichlornaphtyldithionsaures Kali: $KO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$, dem Barytsalz ganz ähnlich.

Bichlornaphtyldithionsaures Silberoxyd:

$$AgO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5,$$

ist schwerer löslich als das Kalisalz; es krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättchen.

g) Trichlornaphtyldithionsäure.

Chlornaphtalisunterschwefelsäure. Trichlornaphtalinunterschwefelsäure[1]). Sulfo-d-chlornaphtalidschwefelsäure. Diese von Laurent zuerst dargestellte Säure hat die Formel:

$$HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5,$$

und entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bichlornaphtylchlorür, oder auf Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff. Man löst das Bichlornaphtylchlorür in rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und neutralisirt sie mit Kali; es bildet sich sogleich ein gallertartiger Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst und darauf filtrirt, nach dem Erkalten wieder gallertartig gesteht. Die durchscheinende Masse zeigt sich unter dem Mikroskop als aus langen, in einander verflochtenen Nadeln bestehend. Diese werden auf einem Filter mit kaltem Wasser abgewaschen, in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entsteht wieder ein gallertartiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der nun in der Wärme mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, um die Trichlornaphtyldithionsäure in wässeriger Lösung zu erhalten; beim Erkalten scheidet sich die Säure als eine durchscheinende Gallerte aus, welche aus feinen Nadeln besteht. Die Masse wird getrocknet und aus Alkohol krystallisirt, wodurch die Säure als ein dünner Krystallbrei erhalten wird.

Die freie Säure sättigt die Basen leicht, und zersetzt selbst die Salze anderer Säuren, so die schwefelsauren Salze von Nickel, Kupfer und Bittererde und selbst von Kali und Natron, auch das salpetersaure Kali und Natron, so wie Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Trichlornaphtyldithionsaures Ammoniak ist leicht in Wasser und in Ammoniak löslich; wird die Lösung dieses Salzes zu einer Lösung von Chlorcalcium, Chlorbaryum, oder von schwefelsaurer Magnesia gesetzt, so bleibt die verdünnte Flüssigkeit in der Wärme klar, gesteht aber beim Erkalten gallertartig.

Trichlornaphtyldithionsaurer Baryt: $BaO.(C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$. Dieses Salz wird aus einer verdünnten, siedenden Lösung von Chlorbaryum durch das Kalisalz gefällt; die Flüssigkeit gesteht beim Erkalten, da das Salz 300 bis 400 Theile Wasser zur Lösung gebraucht.

Trichlornaphtyldithionsaures Kali: $KO.C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$.

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 394. Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 441. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 297.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser. Die Lösung gesteht beim Erkalten zu einem, aus kleinen, durchscheinenden Blättchen bestehenden Krystallbrei. Das Salz ist selbst in kochendem Alkohol wenig löslich.

Trichlornaphtyldithionsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO . (C_{20} \begin{cases} H_4 \\ Gl_3 \end{cases})^\frown S_2, O_5 + 2 NH_3 + 4 HO$. — Wird trichlornaphtyldithionsaures Ammoniak zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gesetzt, dann freies Ammoniak hinzugefügt und erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in lilafarbigen, schleimigen Fäden ab, von ähnlicher Beschaffenheit, wie z. B. die Fäden, welche sich bei längerem Stehen aus einer Weinsäurelösung absetzen.

Beim Trocknen wird das Salz blau, dabei geht aber mit dem Wasser immer Ammoniak fort.

h) Quadrichlornaphtyldithionsäure.

Tetrachlorsulfonaphtalinsäure [1]). Diese gepaarte Säure, von Laurent zuerst dargestellt, hat die Formel:

$$= HO . (C_{20} \begin{cases} H_3 \\ Gl_4 \end{cases})^\frown S_2, O_5.$$

Trichlornaphtylchlorür wird in warmer rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kali gesättigt, wobei sich das Salz in krystallinischen Flocken abscheidet, die ausgewaschen und getrocknet werden.

Das quadrichlornaphtyldithionsaure Kali:

$$KO . (C_{20} \begin{cases} H_3 \\ Gl_4 \end{cases})^\frown S_2, O_5,$$

ist fast unlöslich in kaltem Wasser, selbst in siedendem Wasser löst es sich wenig; in Alkohol ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung des Salzes fällt die weingeistige Lösung von essigsaurem Baryt nur bei Zusatz von Wasser.

i) Nitronaphtyldithionsäure.

Diese Säure entsteht sowohl bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylnitrür (s. d. Art.), wie bei Behandlung von Naphtyldithionsäure mit Salpetersäure. Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure geht sie in Binitronaphtyldithionsäure über (siehe Naphtyldithionsäure, Verwandlung durch Salpetersäure, und Naphtylnitrüre, Verwandlung durch Schwefelsäure).

Die Nitronaphtyldithionsäure geht bei Behandlung mit Schwefelammonium in die Amidonaphtyldithionsäure über, welche als identisch angesehen werden muss mit der Naphtionsäure von Piria (Naphtionsäure).

Bei der Behandlung von Binitronaphtyldithionsäure mit Schwefelammonium soll (nach Laurent) eine Säure entstehen, die vielleicht Nitronaphtionsäure ist (vergl. S. 481). *Fe.*

[1]) Compt. rend. des trav. de Chim. 1849, p. 397. — Jahresbericht von Liebig und Kopp. 1849, S. 442. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 300.

Naphtylnitrüre. Diefs sind die Verbindungen von Untersalpetersäure mit unverändertem Naphtyl ($C_{20}H_7$), oder mit solchem, in dem ein Theil des Wasserstoffs auch durch Untersalpetersäure vertreten ist. Sie entstehen bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin, indem sich Wasser bildet, und Untersalpetersäure an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs im Naphtalin tritt. Bis jetzt kennen wir

1) Naphtylnitrür: $(C_{20}H_7)NO_4$;

2) Nitronaphtylnitrür: $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}\right)NO_4$;

3) Binitronaphtylnitrür: $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\2NO_4\end{Bmatrix}\right)NO_4$;

4) Nitronaphtylnitrür mit Binitronaphtylnitrür: $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}\right)NO$ +

$$\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\2NO_4\end{Bmatrix}\right)NO_4.$$

Bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf die genannten Körper entsteht Phtalsäure und Nitrophtalsäure (s. d. Art. Phtalsäure) und Oxalsäure (s. Naphtalin, Verwandlungen durch Salpetersäure).

a) Naphtylnitrür.

Nitronaphtalas. Ninaphtas. Nitro-Naphtalen. a-Nitronaphtalid. Diese von Laurent entdeckte Verbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht, ist: $(C_{20}H_7).NO_4$ oder, nach Berzelius, salpeterigsaures Ikodekatesseryloxyd oder Dekaheptyloxydul $C_{20}H_7O.NO_3$.

Kalte Salpetersäure wirkt nur sehr langsam auf Naphtalin ein, zersetzt es aber vollständig, schneller geht die Einwirkung in der Wärme von Statten.

Zur Darstellung von Naphtylnitrür wird 1 Theil Naphtalin mit 5 bis 6 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht übergossen; man lässt das Gemenge 5 bis 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, muss aber, besonders im Anfange, fleifsig umrühren, um das Zusammenballen des Naphtalins zu verhindern, weil sonst im Innern der Masse reines Naphtalin zurückbleiben könnte. Das gelbe Product, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ist reines Naphtylnitrür, da sich bei der Einwirkung in der Kälte keine secundären Producte bilden und keine salpetrige Säure sich entwickelt (Piria). Schneller kann man das Nitrür darstellen, wenn man Naphtalin mit starker Salpetersäure kocht; es wird bald flüssig und sammelt sich auf der Oberfläche als eine ölige Schicht, die nach 15 bis 20 Minuten alle Eigenschaften des Naphtalins verloren hat, und beim Erkalten zu einem Gewebe von gelben Krystallen erstarrt, welche ein röthlichgelbes Oel einschliefsen. Um die Krystalle zu reinigen, wird die Masse zwischen Löschpapier abgepresst, dann in kochendem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, wobei sich am Boden der Flüssigkeit ein Oel sammelt, während die alkoholische Lösung beim Verdunsten Krystalle von Naphtylnitrür absetzt, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden (Laurent).

Das bei der Einwirkung in der Wärme neben dem Nitrür sich bildende Oel scheint ein secundäres Zersetzungsproduct zu seyn, da sich in der Kälte (nach Piria) nichts davon bildet.

Die Dämpfe von rauchender Salpetersäure werden von Naphtalin

schon in der Kälte absorbirt, und dadurch letzteres in Nitrür umgewandelt; daneben entsteht auch ein flüssiges Oel, welches aber verschieden scheint von dem beim Kochen mit Salpetersäure entstehenden.

Rohe rauchende Salpetersäure zersetzt das Naphtalin auch schon in der Kälte, unter Erzeugung von Naphtylnitrür nebst verschiedenen anderen Producten.

Die Bildung des Naphtylnitrürs erklärt sich einfach so, dass aus Naphtalin und Salpetersäure Wasser gebildet wird, und 1 Aeq. Untersalpetersäure an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff im Naphtalin tritt:

$$\underbrace{(C_{20}H_7)\,H}_{\text{Naphtalin}} + NO_5 = \underbrace{(C_{20}H_7)\,NO_4}_{\text{Naphtylnitrür.}} + HO$$

Das Naphtylnitrür krystallisirt in schwefelgelben, vierseitigen Prismen mit sehr langer, vierseitiger Zuspitzung. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren ganz neutral. Es schmilzt bei + 43°, beim Erstarren steigt das Thermometer wieder auf + 54° (Laurent)? Zuweilen bleiben einzelne Tropfen nach dem Erkalten flüssig, erstarren aber dann plötzlich beim Berühren mit einem festen Körper. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen sublimirt das Nitrür unverändert in feinen Nadeln; werden gröfsere Mengen und rasch erhitzt, so verbrennt es plötzlich mit Detonation und rother Lichtentwickelung, wobei sehr viel Kohle im Rückstande bleibt; auf Platinblech erhitzt, brennt es mit rother, rufsender Flamme.

Das Naphtylnitrür wird durch Chlor in der Wärme zersetzt; es bildet sich ein gelblich-rothes Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus dem durch Umkrystallisiren reines Trichlornaphtylchlorür erhalten wird.

Von Brom wird es in ähnlicher Weise wie von Chlor zersetzt, unter Bildung von Bromnaphtylbromür.

Jod verändert es nicht.

Mit Schwefel erwärmt, schmilzt es und löst den Schwefel auf; beim stärkern Erhitzen kommt es in's Sieden; man erhält, unter Entwickelung von schwefeliger Säure, ein Gemenge von einem in Aether löslichen, grünen Körper und anderen darin unlöslichen Substanzen.

Kalium zersetzt das Naphtylnitrür schon bei + 43° plötzlich unter Lichtentwickelung und Abscheidung von Kohle.

Schwefelwasserstoff verändert das Naphtylnitrür in weingeistiger ammoniakalischer Lösung und bildet eine Base, das Naphtalidin oder Naphtylamin (s. d. Art.).

Salzsäure verändert das Naphtylnitrür nicht.

Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung, und Wasser fällt dasselbe wieder unverändert; wird die Lösung in Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine gepaarte Säure, die Nitronaphtyldithionsäure.

Mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht, wird das Naphtylnitrür verwandelt; es bilden sich die Ammoniaksalze zweier neuer Säuren, der Thionaphtamsäure (S. 495) und der Naphtionsäure.

Kali in concentrirter, wässeriger Lösung greift das Naphtylnitrür selbst beim Kochen kaum an, die Flüssigkeit wird jedoch schwach braun. Eine siedende weingeistige Kalilösung löst es mit rother Farbe; bei fortgesetztem Erhitzen geht die Zersetzung immer weiter, was sich daran erkennen lässt, dass eine Probe der alkalischen Flüssigkeit, mit

Schwefelsäure versetzt, sich zuerst grün, dann blau, später violett färbt. Bei längerem Erhitzen findet eine gänzliche Zersetzung des Nitrürs statt, und es bleibt eine voluminöse, kohlige Masse zurück.

Wird das Naphtylnitrür mit der 8- bis 10fachen Menge Baryt oder Kalk gut gemischt, und das Gemenge in einer vollständig damit gefüllten Retorte sehr vorsichtig (weil sonst dasselbe sich plötzlich unter Detonation zersetzen könnte) erhitzt und destillirt, so entwickelt sich Ammoniak und etwas unzersetztes Naphtylnitrür destillirt über; neben einem braunen Oel, welches viel Naphtalin enthält, verdichtet sich aufserdem im Halse der Retorte ein dickflüssiges Oel, das beim Erkalten erstarrt; in der Retorte selbst bleibt beim Kalk etwas Kohle zurück.

Das im Retortenhalse verdichtete gelbe, ölige Liquidum ist hauptsächlich ein stickstofffreier, sauerstoffhaltender Körper, der durch Behandeln mit Aether von den Beimengungen befreit wird. Das reine Product nennt Laurent, der es entdeckte, Naphtalasoxyd [1]), weil es die Zusammensetzung $C_{20}H_7O$ haben soll. Ist diese richtig, so wäre es Naphtyloxyd oder Naphtalidoxyd; Berzelius nennt es Ikodekatesseryloxyd oder Dekaheptyloxydul. Die gelbe, krystallinische Substanz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte mit schön veilchenblauer Farbe; Wasser fällt den Körper unverändert aus dieser Lösung. Bis $+ 250^0$ erhitzt, fängt er an zu sublimiren ohne zu schmelzen, erst bei höherer Temperatur schmilzt er und kommt dann zum Kochen; es bildet sich ein gelbes Gas, das sich zu gelben Nadeln und Blättchen verdichtet.

b) Nitronaphtylnitrür.

Nitronaphtales. Ninaphtes C. Doppeltnitro-Naphtalen. Dinitronaphtalin. b-Nitronaphtalid. Salpetrigsaures Dekahexyloxyd. Von Laurent entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_6 . 2NO_4$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right.)NO_4$, oder nach Berzelius $C_{10}H_3O . NO_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Naphtalin längere Zeit mit starker Salpetersäure gekocht; dabei vermischt sich die zuerst entstehende ölige Schicht vollständig wieder mit der Säure, wenn diese ungefähr bis zum Volumen des Oels eingekocht ist. Lässt man die ganze Flüssigkeit nun erkalten, so erstarrt sie krystallinisch; die krystallinische Masse wird dann auf einem Trichter zuerst mit lauwarmem Wasser abgewaschen, dann in kochendem Weingeist gelöst und daraus krystallisirt. Das so erhaltene Nitrür ist ein Pulver, bestehend aus farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln.

Das Nitronaphtylnitrür löst sich nicht in Wasser, wenig selbst in siedendem Alkohol, etwas leichter in Aether; die Lösung ist neutral. Es schmilzt bei $+ 185^0$, und sublimirt, in geringer Menge erhitzt, bei etwas höherer Temperatur in kleinen Nadeln unzersetzt; werden mehrere Gramme des Nitrürs auf Einmal erwärmt, so detonirt es, die Masse wird rothglühend und es bleibt eine reichliche Menge Kohle zurück.

Chlor zersetzt das Nitrür in der Wärme und bildet Chlornaph-

[1]) Die einzige von Laurent mit 0,150 Gramme Substanz angestellte Elementaranalyse stimmt schlecht mit der Formel überein; weitere Untersuchungen müssen über die Richtigkeit desselben entscheiden.

tylchlorür oder Bichlornaphtylchlorür. Mit Schwefel geschmolzen, wird es verändert, eine poröse Kohle bleibt zurück und es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff zersetzt das Nitrür in weingeistiger ammoniakalischer Lösung und bildet eine schwache Base, das Naphtidin (s. d. Art.). Laurent erhielt durch Zersetzung des Nitronaphtylnitrürs mit Schwefelammonium, unter nicht angegebenen Umständen, eine carminrothe Base, die er für Nitronaphtylamin oder Nitronaphtalidam hält, aber nicht näher untersucht hat.

Salzsäure und verdünnte Salpetersäure greifen das Nitrür nicht an, selbst ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wirken beim Kochen nicht darauf ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitronaphtylnitrür in der Wärme; war die Lösung gesättigt, so scheidet sich ein Theil beim Erkalten in Krystallen ab und Wasser fällt die saure Lösung. Es bildet sich hier keine gepaarte Säure.

Kochende wässerige Kalilösung greift das Nitrür nur wenig an, es entwickelt sich jedoch etwas Ammoniak und die Lösung wird braun. Kalte weingeistige Kalilösung färbt sich dadurch gelblichroth, beim Kochen damit entweicht etwas Ammoniak, und die Lösung wird zuerst roth, dann braun.

Mit Baryt oder Kalk gemengt und destillirt, wird das Nitrür zersetzt; es entweicht Ammoniak, und Naphtalin neben einem braunen, weiter nicht untersuchten Oel destillirt über, während der Kalk kohlehaltig zurückbleibt.

c) Binitronaphtylnitrür.

Nitronaphtalis. Ninaphtis G. c-Nitronaphtalid. Dreifachnitro-Naphtalen. Trinitronaphtalin. Dieses von Laurent entdeckte Nitrür ist $C_{20}H_5 . 3NO_4$ oder $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\2NO_4\end{matrix}\right.) NO_4$. Es bildet sich erst, wenn Naphtalin mehrere Tage lang mit Salpetersäure gekocht wird. Das hiebei entstehende krystallinische Product ist ein Gemenge verschiedener Nitrüre. Um sie zu trennen, wird die ganze Masse zuerst mit Aether ausgezogen, der Rückstand sodann mit so viel Weingeist erwärmt, dass beim Erkalten etwa die Hälfte gelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren beim langsamen Verdampfen rhomboidale Lamellen, gemengt mit Nadeln, welche letztere man so gut wie möglich zu trennen sucht; die ersten werden in Alkohol gelöst und umkrystallisirt (Laurent).

Wird Naphtalin mehrere Tage mit Salpetersäure in einer Retorte gekocht und die übergegangene Säure von Zeit zu Zeit in kleinen Portionen in das Gefäfs zurückgegossen, so scheidet sich nach einiger Zeit das Binitronaphtylnitrür als ein unlöslicher Körper aus; die überstehende Säure wird abgegossen, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen, getrocknet, dann fein zerrieben und mit kochendem Aether behandelt, zuletzt aus kochendem Weingeist krystallisirt (Marignac).

Das Binitronaphtylnitrür bildet geruchlose, schwach gelbliche rhomboidale Tafeln, welche häufig unregelmäfsig gezeichnet erscheinen (Laurent), oder ein krystallinisches Pulver (Marignac). Es löst sich nicht in Wasser, ist aber in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei

+ 210° (Laurent), oder etwas über 100° (Marignac), und erstarrt beim Erkalten zu einer faserigen Masse.

Auf einer Glastafel in geringer Menge erhitzt, verflüchtigt es sich unzersetzt; rasch erhitzt, verpufft es schwach mit röthlichem Licht; in einer Glasröhre destillirt, detonirt es und entzündet sich.

Chlor färbt das Binitronaphtylnitrür zuerst rosenroth und zersetzt es nach und nach vollständig.

Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dasselbe in gelinder Wärme ohne Veränderung auf; Wasser schlägt es wieder nieder; beim Erhitzen mit den Säuren erleidet es eine Zersetzung.

In wässeriger Kalilauge löst es sich langsam; in weingeistigerKalilösung aber schnell, und färbt sich nach einiger Zeit erst roth oder beim Erhitzen sogleich braun, unter Ammoniakentwickelung. Dabei bildet sich neben einer braunen, humusartigen Säure auch Blausäure und Ameisensäure (Marignac).

Mit Kalk erhitzt, verbrennt das Binitronaphtylnitrür.

Eine isomere Modification des Binitronitrürs (G L), das frühere Nitronaphtal (Laurent), wird zuweilen erhalten, wenn das Naphtalin oder die Mutterlaugen, aus welchen die Nitrüre sich abgeschieden haben, längere Zeit mit Salpetersäure gekocht werden. Beim Erkalten bilden sich dann oft klare Krystalle, die zuerst mit Salpetersäure, dann mit Wasser und nach dem Trocknen mit Aether abgewaschen werden, um ein anhängendes Harz fortzunehmen. In einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Aether auf 100° erhitzt, erhält man dieses Nitrür in kleinen, glänzenden, schiefen rhombischen Säulen, die bei + 215° schmelzen und sich sonst gleich wie das Binitronaphtylnitür verhalten (Laurent).

d) Nitronaphtylnitrür mit Binitronaphtylnitrür.

Ninaphtine A. Nitronaphtaleïs. Verbindung von c-Nitronaphtalid mit b-Nitronaphtalid. Diese Verbindung ist von Laurent entdeckt; sie ist: $C_{20}H_6 . 2NO_4 + C_{20}H_5 . 3NO_4$ oder $\left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_6\\NO_4\end{Bmatrix}\right)NO_4 + \left(C_{20}\begin{Bmatrix}H_5\\2NO_4\end{Bmatrix}\right)NO_4$. Zu kochender Salpetersäure wird nach und nach so viel Naphtalin gesetzt, als die Säure löst; darauf erhält man die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis sich auf dem Boden ein ölartiger Körper abscheidet. Dieser ist nach dem Erkalten gelb und wachsartig und wird, zur Entfernung der Säure, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol abgewaschen, darauf einige Minuten mit Aether gekocht, wobei Nitronaphtylnitrür ungelöst zurückbleibt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in nicht ganz verschlossenen Gefäfsen das neue Nitrür heraus und in der Mutterlauge bleibt ein ölartiger Körper. Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle werden zuerst aus warmem Aether, dann aus kochendem Weingeist krystallisirt, um sie vollständig zu reinigen; die Verbindung schiefst dann in federfahnenartig gruppirten Nadeln an.

Sie ist schwach gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und unlöslich in Aether, schmilzt schon in kochendem Weingeist und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse.

Dieses Nitrür unterscheidet sich von dem Nitronaphtylnitrür und dem Binitronaphtylnitrür nur durch gröfsere Löslichkeit in Aether und leichtere Schmelzbarkeit, deshalb hält Laurent es nicht für ein blofses Gemenge beider Bestandtheile; sonst hat es jedoch alle Eigenschaften der beiden Nitrüre.

Verwandlungen der Naphtylnitrüre.

1) Durch Chlor. Die Naphtylnitrüre werden in der Wärme durch Chlor vollständig in der Art zerlegt, dass sich Naphtylchlorüre bilden, die bei fortgesetzter Einwirkung natürlich mehr Chlor aufnehmen.

2) Durch Schwefelsäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtylnitrür ($C_{20}H_7 . NO_4$) entsteht eine gepaarte Säure: $HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5$, die Nitronaphtyldithionsäure, Nitrosulfnaphtesinsäure von Laurent. Es ist dieselbe Säure, welche bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure: $HO . (C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$, gebildet wird (s. Naphtyldithionsäure). Laurent hielt früher die letztere Säure, welche er Sulfaninaphtesinsäure nannte, für verschieden von der ersten; neuere Untersuchungen haben ihm jedoch gezeigt, dass beide identisch sind.

Die Nitronaphtyldithionsäure giebt mit Ammoniak ein krystallisirbares Salz; mit Schwefelammonium behandelt, wird dieselbe zersetzt; es bildet sich die Sulfonaphtalidamsäure von Laurent [1])

$$HO . (C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ NH_2 \end{matrix} \right.)^\frown S_2, O_5,$$

welche letztere wahrscheinlich identisch ist mit der Naphtionsäure von Piria.

3) Durch schwefligsaures Ammoniak. Die schweflige Säure wirkt zerlegend auf die Nitrüre ein; bis jetzt ist nur (von Piria) die Wirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf das reine Naphtylnitrür genauer untersucht. Piria [2]) erhielt durch Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks zwei neue Säuren: die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure, beide von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber sehr verschiedenem Verhalten, so dass sie eine wesentlich abweichende Constitution haben müssen.

Zur Darstellung der Säuren werden 200 Grm. Naphtylnitrür, welches durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf Naphtalin erhalten ist, in 1 Kilogr. Alkohol gelöst; die Lösung wird erwärmt und mit 1 Kilogramm einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak von 1,24 spec. Gewicht, unter fortwährendem Erwärmen, gemengt und das Gemenge von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst röthlich, dann gelblich, welche Farbe sie dann ferner beibehält. Nachdem dieselbe einige Zeit im schwachen Sieden erhalten wurde, scheiden sich krystallinische Krusten von saurem schwefligsauren Ammoniak ab; da-

[1]) Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt, 1849, p. 390. Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 297.

[2]) Sull' azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina e sui prodotti che da quella derivana. Pisa. 1850. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXVIII, S. 31. Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1850, S. 500. — Pharm. Centralblatt, 1851, S. 380. — Annales de chim. et phys. [3] XXXI, p. 217.

bei reagirt die Lösung sauer; man setzt nun pulverförmiges kohlensaures Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaction; so oft bei fortgesetztem Kochen wieder saure Reaction eintritt, wird eine hinreichende Menge kohlensaures Ammoniak zugesetzt, um die Lösung alkalisch zu machen, weil die Thionaphtamsäure in der sauren Flüssigkeit sich leicht zersetzt.

Nach etwa achtstündigem gelindem Sieden ist alles Naphtylnitrür umgewandelt, was sich daran erkennen lässt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser gebracht, sich vollkommen klar löst. Nach ruhigem Stehen und Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die untere wässerige ist eine Lösung von schwefligsaurem und schwefelsaurem Ammoniak, die obere, dem Volum nach beträchtlichere, eine alkoholische Lösung von Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Die letztere Flüssigkeit wird in einer Schale bis zur öligen Consistenz abgedampft und zum Erkalten hingestellt; dabei bilden sich blätterige, orangegelbe Krystalle von thionaphtamsaurem Ammoniak; die davon abgegossene Mutterlauge enthält hauptsächlich naphtionsaures Ammoniak, und dient zur Darstellung der Naphtionsäure (s. d. Art.).

Thionaphtamsäure,

von Piria 1850 entdeckt, hat die empirische Formel: $HO . C_{20}H_8NS_2O_5$; hiernach unterscheidet sie sich von dem Naphtylnitrür $[(C_{20}H_7) . NO_4]$, aus dem sie entstanden ist, dadurch, dass sie im wasserfreien Zustande die Elemente desselben $+ HO + S_2$ enthält. Die Thionaphtamsäure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, im freien Zustande zerlegt sie sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, sogleich in schwefelsaures Naphtylamin $(C_{20}H_9N . SO_3)$ und freie Schwefelsäure. Die Thionaphtamsäure ist daher zweifellos der Sulfamidsäure und Sulfanilidsäure analog zusammengesetzt und eine gepaarte Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Naphtylamin, — 1 Aeq. Wasserstoff $(C_{20}H_9N - H)$ oder durch 1 Aeq. Naphtylamid: $\left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$ ersetzt ist; die Sulfamidsäure ist

$$HO . \left(S \left\{\begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix}\right.\right) SO_3;$$

die Thionaphtamsäure oder richtiger Sulfonaphtylamidsäure ist

$$HO . \left(S \left\{\begin{matrix} O_2 \\ C_{20}H_8N \end{matrix}\right.\right) SO_3 \text{ (Kolbe).}$$

Hiernach wäre die Sulfonaphtylamidsäure so entstanden, dass das Naphtylnitrür $(C_{20}H_7 . NO_4)$ unter Aufnahme von 1 Aeq. HO und Abgabe von 5 Aeq. O zu Naphtylamid $[(C_{20}H_7) HN]$ reducirt worden wäre, welches dann mit schwefliger Säure und Schwefelsäure zusammentritt.

Die wasserfreie Sulfonaphtylamidsäure zerlegt sich bei Abscheidung aus ihren Salzen, unter Aufnahme der Elemente von 1 Aeq. Wasser, in 1 Aeq. Naphtylamin und 2 Aeq. Schwefelsäure; man kann sie daher zur Darstellung von Naphtylamin und Naphtylaminsalzen verwenden (s. „Naphtylamin").

Die thionaphtamsauren Salze sind alle löslich und krystallisirbar; sie krystallisiren meist in grofsen, perlmutterglänzenden Blättchen, zeigen eine schwach röthliche oder amethystblaue Färbung, die vielleicht immer von der Einwirkung der Luft herrührt, so dass die

Salze zum Theil, wenigstens im reinen Zustande, farblos seyn würden, wie sie jedoch nie zu erhalten sind; ihre ganz neutralen, noch schneller ihre sauren Lösungen, verändern sich, besonders bei Einwirkung von Wärme und Sonnenlicht, sehr rasch an der Luft; der Sauerstoff wirkt hier wahrscheinlich auf das Naphtylamid und verwandelt es in ein violettes Harz. Die Menge des Farbstoffes ist so gering, das die mehr oder weniger gefärbten Salze keinen Unterschied in der Zusammensetzung zeigen; in alkalischen Lösungen sind sie weniger leicht veränderlich als sonst; sie zeigen eine viel gröſsere Beständigkeit, wenn auch die Menge des freien Alkalis so gering ist, dass sie auf Reagenspapiere eine kaum merkbare basische Reaction ausübt.

Wird die Lösung eines neutralen thionaphtamsauren Alkalis längere Zeit, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, auf + 80° bis 90° erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit schnell, und es scheidet sich bald aus der Lösung eine flüssige, harzige Substanz ab, während die Lösung selbst freie Schwefelsäure neben schwefelsaurem Naphtylamin enthält. Freie Säuren, selbst Essigsäure, beschleunigen diese Zersetzung.

Wird ein thionaphtamsaures Salz mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat in einer Retorte destillirt, so erhält man als Destillat Naphtylamin.

Thionaphtamsaures Ammoniak. Das rohe Salz, wie es bei der Behandlung von Naphtylnitrür mit schwefligsaurem Ammoniak aus der alkoholischen Lösung durch Abdampfen erhalten wird, muss durch Auflösen in seinem doppelten Gewicht kochenden Wassers, unter Zusatz von etwas freiem Ammoniak und Umkrystallisiren, gereinigt werden. Es krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und an der Luft sehr veränderlich; verschiedene Analysen gaben daher sehr von einander abweichende Resultate.

Thionaphtamsaurer Baryt: $BaO.S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_{20}H_8N \end{matrix} \right\} SO_3 + 3HO$.
Man erhält dieses Salz durch Mischen einer concentrirten kochenden Lösung von thionaphtamsaurem Kali mit Chlorbaryum; das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten in rothen, glimmerartigen Blättchen; beim Erhitzen verliert es 3 Aeq. Krystallwasser.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. Man setzt zu einer kochenden, concentrirten Lösung des Kalisalzes eine concentrirte, siedende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, aber so, dass das erste Salz im Ueberschuss bleibt, weil sich sonst ein Doppelsalz von thionaphtamsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bildet. Beim Erkalten der kochend gemischten Lösungen krystallisirt das Bleisalz und bildet nach dem Trocknen ein rothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr wenig löslich, und in Alkohol fast ganz unlöslich ist.

Thionaphtamsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd: $PbO.S \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_{20}H_8N \end{matrix} \right\} SO_3 + PbO.C_4H_3O_3$. Dieses Salz scheidet sich in Form von Blättchen ab, wenn concentrirte Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd, letzteres mit Essigsäure schwach angesäuert, siedend zusammengebracht werden. Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in siedendem löst es sich etwas mehr. Lufttrocken, verliert es auch bei höherer Temperatur kein Wasser.

Thionaphtamsaures Kali: $KO.S \left\{\begin{matrix} O_2 \\ C_{20}H_8N \end{matrix}\right\} SO_3$. Es wird aus dem rohen Ammoniaksalz der Thionaphtamsäure dargestellt durch Kochen desselben mit kohlensaurem Kali, so lange sich noch ammoniakalische Dämpfe entwickeln. Der Ueberschuss an kohlensaurem Kali verhindert seine Zersetzung und befördert wesentlich die Krystallisation durch Verringerung der Löslichkeit. Das thionaphtamsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättchen; es löst sich leicht in reinem Wasser, bei Zusatz von kaustischem oder kohlensaurem Kali ist es weniger löslich; in Alkohol löst es sich nicht beträchtlich. Es verliert selbst bei + 150° nichts am Gewicht.

Thionaphtamsaures Natron. Das Natronsalz lässt sich aus dem rohen thionaphtamsauren Ammoniak auf gleiche Weise darstellen, wie das Kalisalz. Es krystallisirt in röthlichen Blättchen von Glasglanz, ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; in wässerigen Lösungen von kohlensaurem Natron löst es sich um so weniger, je concentrirter diese sind.

Die Verbindungen der Thionaphtamsäure mit Kalk oder Magnesia sind in Wasser löslich und den übrigen Salzen ähnlich.

4) Durch Schwefelammonium. Wird Schwefelwasserstoff in eine weingeistige ammoniakalische Lösung von Naphtylnitrür ($C_{20}H_7.NO_4$) geleitet, so bildet sich durch Zersetzung des erstern (6 HS) eine Base, das Naphtylamin (s. d. A.) $C_{20}H_9N$, die mit Schwefelwasserstoff verbunden bleibt, aufserdem bildet sich noch Wasser (4 HO), und Schwefel (6 S) scheidet sich ab.

Wird das Nitronaphtylnitrür, ($C_{20} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}\right.$) NO_4, auf gleiche Weise in weingeistiger, ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (12 HS) behandelt, so bilden sich neben Wasser (8 HO) und Schwefel (12 S) 2 Aeq. einer anderen aber schwächeren Base ($C_{10}H_5N$), welche Naphtidin genannt worden ist (s. d. A.).

5) Durch weingeistige Kalilösung. Eine weingeistige Kalilösung löst die Naphtylnitrüre mit gelber oder rother Farbe auf, die sich namentlich beim Kochen, unter Entwickelung von Ammoniak, schnell bräunt; Salpetersäure fällt aus diesen Lösungen braune, humusartige Säuren, von Laurent entdeckt, deren Zusammensetzung und Verhalten aber sehr wenig genau bekannt ist.

Nitronaphtalesinsäure; Laurent giebt für die Säure, deren Aequivalentenzahl nicht bestimmt ist, die empirische Formel: $C_{32}H_9O_8N_3$. Zu ihrer Darstellung wird Nitronaphtylnitrür mit weingeistiger Kalilösung eine Viertelstunde gekocht, die Lösung dann heifs mit Salpetersäure neutralisirt, worauf sich die Säure als ein voluminöses, braunes Pulver niederschlägt, das mit heifsem Wasser ausgewaschen wird. Sie ist getrocknet braunschwarz, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen, wird durch Salpetersäure angegriffen und in ein hellbraunes Pulver verwandelt, das sich in überschüssiger Säure löst, und durch Wasser wieder in hellgelben Flocken niederschlägt, welche in Weingeist löslich sind und beim Erhitzen verpuffen; auch ihre Verbindungen mit Kali und Ammoniak verpuffen.

Die Nitronaphtalesinsäure giebt mit den Alkalien braunschwarze, lösliche, aber unkrystallisirbare Salze, die beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen verglimmen.

Die Nitronaphtalisinsäure von unbekanntem Atomgewicht hat, nach Marignac, die empirische Formel: $C_{12} H_3 O_5 N$. Diese Säure wird durch Kochen von Binitronaphtylnitrür mit einer weingeistigen Kalilösung und Fällen der braunen Lösung mit Salpetersäure dargestellt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist glänzend schwarz, dem Anthracit ähnlich, fast unlöslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen färben sich schwach gelb; die Säure ist ganz unlöslich in Aether, wird durch Erhitzen zersetzt; concentrirte Salpetersäure löst sie beim Erhitzen unter Entwickelung salpetriger Säure. Die schwarze Säure löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien, ohne aus letzteren die Kohlensäure auszutreiben, mit brauner Farbe; die Lösungen trocknen zu unkrystallinischen, klebrigen Massen ein.

Nitronaphtaleïsinsäure nennt Laurent die aus dem sogenannten Nitronaphtaleïs durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung erhaltene braune Substanz; er giebt ihr die rohe Formel: $C_{26} H_8 O_6 N_3$; das Atomgewicht ist nicht bestimmt; sie verhält sich ähnlich den früheren Säuren.

Auch das Nitronaphtal giebt bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung und Neutralisiren der Lösung einen braunen, den vorhergehenden ähnlichen Niederschlag.

6) Durch Baryt oder Kalk. Bei der Destillation der Naphtylnitrüre mit Baryt oder Kalk erfolgt eine Zerlegung derselben, häufig unter Verpuffen. Diese Zersetzung ist nur bei dem Naphtylnitrür ($C_{20} H_7 NO_4$) genauer untersucht, wo sich ein stickstofffreier Körper ($C_{20} H_7 O$), vielleicht Naphtyloxyd bildet. (s. Naphtylnitrür). *Fe.*

Naphtyloxyd, nach Laurent's Analyse der Zusammensetzung nach ein Oxyd des Naphtylradicals, ist das Product, welches durch Destillation von Kalk oder Baryt mit Naphtylnitrür (s. d. Art.) entsteht. *Fe.*

Naphtylwasserstoff ist nach Kolbe das Naphtalin.

Narcein. Krystallinischer, schwach basischer Bestandtheil des Opiums, in welchem es von Pelletier[1]) aufgefunden wurde. Nach der Analyse dieses Chemikers besteht es aus: $C_{32} H_{24} NO_{16}$, nach Couërbe[2]) aus: $C_{28} H_{20} NO_{12}$. Die Analysen weichen im Kohlenstoff-Gehalt sehr bedeutend von einander ab.

Man erhält das Narcein, nach Pelletier, auf folgende Weise: Ein kalt bereiteter, wässeriger Opiumauszug wird bis zur Extractdicke verdunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei Narcotin zurückbleibt. Die Lösung enthält Morphin, Narcein und einige andere Bestandtheile des Opiums. Sie wird mit Ammoniak schwach übersättigt und bis zur Verflüchtigung von überschüssigem Ammoniak gekocht, worauf sich beim Erkalten Morphin ausscheidet. Aus dem Filtrat wird mit Barytwasser Meconsäure abgeschieden, ein Ueberschuss von Baryt mit kohlensaurem Ammoniak entfernt, und die erhaltene Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet, worauf nach einiger Zeit das

[1]) Journ. de Pharm. XXI, p. 555. Annal. de Chim. et de Phys L, p. 240. Annal. der Pharm. V, S. 163 u. XVI, S. 47.

[2]) Annal. de Chim. et de Phys. Juin 1835. Annal. der Pharm. XVII, S. 171.

Narcein in Krystallen anschiefst. Sie werden durch Pressen von der Mutterlauge befreit, und durch Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist und Waschen mit Aether gereinigt.

Das Narcein bildet lange, haarfeine, farblose Nadeln, von schwach bitterem Geschmack. Es löst sich in 230 Thln. kochendem und in 375 Thln. kaltem Wasser; von Weingeist wird es ziemlich leicht aufgenommen, in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt bei 92° und erstarrt beim Erkalten undeutlich krystallinisch; bei 110° wird es gelb, bei der trockenen Destillation giebt es eine saure Flüssigkeit, ein braunes balsamisch riechendes Harz, und einen in Nadeln sublimirenden Körper, dessen Lösung durch Eisenoxydsalze blau gefärbt wird. — Das Narcein ist eine noch schwächere Base, wie das Narcotin, es löst sich zwar in verdünnten Säuren, scheidet sich aber beim Verdampfen derselben unverändert wieder ab. Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas über Narcein, so wird ein Theil des Gases aufgenommen, man erhält eine gelbe Masse, die beim Befeuchten mit Wasser blau wird und sich in mehr Wasser farblos auflöst. Beim Abdampfen wird die farblose Lösung zuerst violett, später wieder blau. Auch mit anderen Mineralsäuren werden blaue Verbindungen erhalten, wenn eine geringe Menge Wasser zugegen ist. Die Lösungen enthalten unverändertes Narcein. Salpetersäure zersetzt das Narcein unter Bildung von Oxalsäure und einer bitteren, nicht näher bekannten extractartigen Materie. Nach Berzelius erhält man beim Vermischen der salzsauren Narceinlösung mit Natriumplatinchlorid eine in dunkelgelben Prismen krystallisirende Platinverbindung. *Str.*

Narcitin[1]) ist der Name eines eigenthümlichen Körpers, welchen Jourdain in mehreren Arten von Narcissus, namentlich N. Pseudo-Narcissus, N. Tazetta und N. poëticus aufgefunden hat. Er findet sich in allen Theilen der Pflanze, hauptsächlich aber in den Zwiebeln, ist weifs, durchscheinend, hat einen schwachen Geruch und Geschmack, zerfliefst an der Luft und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Essig. Die Zwiebeln der Wiesennarcisse (N. Pseudo-Narcissus) geben 37 Proc., die Blüthen 25 Proc. dieses Stoffs. Er scheint ein sicheres Brechmittel zu seyn.

Aufserdem fand Jourdain in den trockenen Zwiebeln der Wiesennarcisse Gummi, Gerbsäure, ätherisches Oel, Salze und Holzsubstanz. *Wp.*

Narcogenin. Wird eine Lösung von salzsaurem Narcotin mit einem grofsen Ueberschuss von Platinchlorid gekocht, so zerfällt das Narcotin, unter Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff, in Cotarnin, Opiansäure und Wasser (s. Narcotin). Wendet man zur Zersetzung des Salzes einen möglichst kleinen Ueberschuss von Platinchlorid an, so ist die Ausbeute an Cotarnin gering, und aus der erkaltenden Lösung krystallisirt eine Platinverbindung in langen, hellorangegelben Nadeln, die Blyth[2]) der Formel: $C_{36}H_{19}NO_{10}, HCl + PtCl_2$, entsprechend zusammengesetzt fand. Blyth ist der Ansicht, dass in diesem Salze eine neue Base: $C_{36}H_{19}NO_{10}$, enthalten sey, die er Narcogenin nennt, es gelang ihm aber nicht, dieselbe zu isoliren. Bei den Abscheidungsver-

[1]) Repert. f. d. Ph. LXXI, S. 338. Buchner's Repertor. XIX, S. 338.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. L, S. 44.

suchen zerfiel sie in Narcotin und Cotarnin; es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass Blyth's Narcogenin-Platinchlorid nichts anderes war, als ein Doppelsalz von Narcotinplatinchlorid mit Cotarninplatinchlorid:

$$C_{46}H_{25}NO_{14}, HCl + PtCl_2 + C_{26}H_{13}NO_6, HCl + PtCl_2 =$$
$$2\,(C_{36}H_{19}NO_{10}, HCl + PtCl_2).$$

Str.

Narcotein. Zersetzungsproduct des Narcotins durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure; s. Narcotin.

Narcotin, Opian. Schwach basischer, krystallinischer Bestandtheil des Opiums: von Derosne[1]) entdeckt, von Liebig, Regnault, Wöhler, Blyth[2]) u. A. untersucht. Formel: $C_{46}H_{25}NO_{14}$.

Das Narcotin wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Morphiums gewonnen. Das wässerige Opiumextract enthält neben der ganzen Menge des Morphins nur eine geringe Quantität Narcotin; der gröfste Theil desselben bleibt im Rückstande, aus welchem es mit verdünnter Salzsäure ausgezogen werden kann. Aus der salzsauren Lösung fällt man es mit kohlensaurem Natron, extrahirt den getrockneten Niederschlag wiederholt mit siedendem 80% Weingeist, verdampft auf $\frac{1}{3}$ des Volums, und überlässt den Rückstand in einem flachen Gefäfse der freiwilligen Verdunstung. Nach etwa 24 Stunden ist alles Narcotin angeschossen; es wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt.

Hat man das Opium, zur Darstellung von Morphin, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, so kann das Narcotin aus der Lösung durch Zusatz von Kochsalz gefällt werden. Der flockige Niederschlag wird in Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und mit einem fixen Alkali gefällt.

Aus weingeistiger oder ätherischer Lösung krystallisirt das Narcotin in ziemlich grofsen, farblosen, glänzenden Prismen mit rhombischer Basis, seltener wird es in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. In fester Form hat es keinen Geschmack, die Lösungen schmecken intensiv bitter, reagiren aber nicht alkalisch. Es ist, nach Duflos, in heifsem und in kaltem Wasser unlöslich. Von siedendem 85% Weingeist sind 20 Thle., von kaltem 100 Thle. zur Auflösung erforderlich. Aether nimmt bei Siedhitze $\frac{1}{50}$ seines Gewichts an Narcotin auf, wovon sich beim Erkalten $\frac{3}{4}$ Thle. wieder ausscheiden. Auch von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Wird der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so entsteht eine blutrothe Lösung, deren Farbe auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure verschwindet. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Narcotin ohne Färbung aufgenommen, beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb.

Narcotin wirkt weniger giftig als Morphin; 30 Gran sind jedoch hinreichend, um einen Hund ziemlich rasch zu tödten.

Vom Morphium unterscheidet sich das Narcotin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in kaustischen Alkalien, durch Löslichkeit in Aether, und durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Die Lösungen der Nar-

[1]) Annal. de chim. XLV, p. 257.

[2]) Annal. der Pharmac. VI, S. 35; XXVI, S. 27; XXIX, S. 60; L, S. 1 u. S. 29.

cotinsalze werden durch neutrales Eisenchlorid nicht gefärbt, Morphiumsalze erhalten dadurch eine tiefblaue Färbung.

Das Narcotin verliert bei 130⁰ nicht an Gewicht, es schmilzt bei 170⁰ und erstarrt wieder bei 130⁰. Erfolgt die Abkühlung langsam, so bilden sich deutliche Krystalle, bei rascher Abkühlung erstarrt es zu einer amorphen Masse. Wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wird es gelb. Bei 220⁰ bläht es sich, unter Entwickelung von Ammoniakgas, stark auf; der Rückstand besteht aus Humopinsäure: $HO . C_{40} H_{18} O_{13}$ (Bd. II, S. 917), dem eine noch nicht näher bekannte organische Base beigemengt ist. Mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 200⁰ erhitzt, löst es sich zu einer neutralen rothgelben, sehr bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Verdünnte Kalilösung wirkt bei Siedhitze nicht auf Narcotin ein; kochende concentrirte Lauge verwandelt es in eine ölartige Kaliverbindung. (s. Narcotinsäure). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht, nach Wertheim[1]), eine flüchtige sauerstofffreie Base, vielleicht Aethylamin.

Chlorgas zersetzt das Narcotin unter Bildung von Chlorwasserstoff; die Zersetzung erfolgt rasch bei 100⁰. Man erhält eine gelbe Masse, die im Wasser aufquillt und sich theilweise löst. Der in Wasser unlösliche Theil wird von Weingeist aufgenommen. Beide Lösungen enthalten noch unzersetztes Narcotin.

Durch Oxydation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit überschüssigem Platinchlorid (das Platinchlorid verwandelt sich dabei in Platinchlorür), zerfällt das Narcotin, unter Kohlensäure-Entwickelung in Cotarnin (s. d. im Supplem.) und in Opiansäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Kohlensäure von einem secundären Zersetzungsprocess herrührt. Nimmt man für die Opiansäure die Formel: $HO . C_{20} H_9 O_9$, und für das Cotarnin die von Laurent vorgeschlagene Formel: $C_{26} H_{13} NO_6$ an, so lässt sich die Zersetzung sehr einfach durch folgende Gleichung erklären;

$$\underbrace{C_{46} H_{25} NO_{14}}_{\text{Narcotin.}} + 4\,O = \underbrace{C_{26} H_{13} NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{HO . C_{20} H_9 O_9}_{\text{Opiansäure.}} + 2\,aq.$$

Nach Blyth soll bei Anwendung von weniger Platinchlorid, als zu dieser Zersetzung erforderlich ist, neben Opiansäure noch eine andere Base, des Narcogenin (s. d.), erhalten werden, doch erscheint die Existenz desselben noch zweifelhaft. — Nach Marchand kann durch Oxydation des Narcotins sogar eine dritte Base, Narcoteïn, entstehen, wenn Bleisuperoxyd mit einer Auflösung von schwefelsaurem Narcotin übergossen und bei Siedhitze tropfenweise mit Schwefelsäure vermischt wird. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen das Narcoteïn als braune, höchst bitter schmeckende Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether auflöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön rother Farbe, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst. Durch fortgesetzte Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure soll das Narcoteïn in Opiansäure übergehen.

Das Narcotin ist eine sehr schwache Base. Die Verbindungen desselben mit schwächeren Säuren werden schon durch Zusatz von

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXIII, S. 208; LXXXII, S. 311. Journ. f. pr. Chem. LIII, S. 431. Jahresb. v. Liebig u. Kopp. 1851, S. 469.

Wasser, unter Abscheidung von Narcotin, fast vollständig zersetzt. Auch durch basisch essigsaures Bleioxyd kann das Narcotin aus der essigsauren Lösung gefällt werden, wodurch es sich von allen übrigen Pflanzenbasen unterscheidet. Es bildet aber unter Umständen mit Säuren krystallisirbare Salze, die sich gröfstentheils in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Die Salzlösungen reagiren sauer und haben einen intensiv bitteren Geschmack; Gerbsäure erzeugt darin einen dickflockigen, weifsen Niederschlag, kaustische, kohlensaure und zweifach kohlensaure Alkalien fällen das Narcotin in mikroskopischen, nadelförmigen Krystallen, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflösen.

Essigsaures Narcotin. Eine Auflösung von Narcotin in verdünnter Essigsäure zersetzt sich während des Abdampfens vollständig. Wird Narcotin in concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung aufgelöst, und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampft, so bilden sich allmälig Krystallnadeln, die sich in einer geringen Menge Wasser ohne Rückstand auflösen, durch mehr Wasser aber vollständig zersetzt werden.

Salzsaures Narcotin: $C_{46}H_{25}NO_{14}, HCl$, wird als syrupförmige Masse erhalten, die sich nach längerem Aufbewahren an einem trockenen und warmen Orte in ein Krystallgewebe verwandelt, wenn man Salzsäure mit Narcotin sättigt und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Es entsteht auch, wenn trockenes Salzsäuregas über Narcotin geleitet wird. Aus einer siedend gesättigten Lösung schiefst es, nach Robiquet, in sehr regelmäfsigen, schwach grünlich gefärbten Krystallen an.

Salzsaures Narcotin-Platinchlorid: $C_{46}H_{25}NO_{14}, HCl + PtCl_2$, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des vorigen Salzes mit Platinchlorid in gelben Flocken, oder bei gröfserer Concentration als krystallinischer Niederschlag ab. Es wird sowohl durch anhaltendes Waschen, wie durch einen gröfseren Ueberschuss von Platinchlorid zersetzt. — Quecksilberchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Narcotins ein Doppelsalz in weifsen Flocken; Goldchlorid erzeugt einen gelben pulverförmigen Niederschlag.

Schwefelsaures Narcotin wird erhalten durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Narcotin, und Verdampfen der Lösung. Es bleibt als zähe, allmälig hart werdende Masse zurück, die sich in Wasser ohne Zersetzung auflöst. *Str.*

Narcotinsäure. Wird Narcotin längere Zeit mit einer sehr concentrirten Kalilösung gekocht, so bilden sich ölartige, in der Lauge niedersinkende Tropfen, die nach hinreichendem Kochen diese Form einige Tage beibehalten; später werden sie krystallinisch durch Abscheidung von Narcotin. Es wird dabei weder Kohlensäure gebildet, noch nimmt man Ammoniak-Entwickelung wahr. Wöhler[1]), der dies Verhalten des Narcotins beobachtete, nennt die ölartige Verbindung narcotinsaures Kali, Berzelius[2]) betrachtet sie als eine Verbindung von Kali mit Narcotin, ähnlich dem Bleioxyd-Kali u. a. und nennt sie Narcotin-Kali. — Das narcotinsaure Kali ist in Wasser und Weingeist leicht

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. L, S. 25.
[2]) Berzelius' Lehrbuch d. Chem. 5. Aufl. V, S. 48.

löslich, die Lösungen sind gelb, und haben einen sehr bitteren Geschmack. Beim Kochen zersetzt sich die wässerige Lösung unter Abscheidung von Narcotin vollständig; sehr rasch erfolgt die Zersetzung auf Zusatz von Säuren. Selbst durch Kohlensäure und durch Salmiak wird Narcotin abgeschieden. Baryt- und Kalksalze werden vom narcotinsauren Kali nicht gefällt, in Silber- und Bleisalzen entstehen Niederschläge. Das narcotinsaure Bleioxyd ist in Weingeist löslich, und scheint aus 2 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Narcotin zu bestehen. *Str.*

Narcotische Stoffe heifsen diejenigen Substanzen, welche eine betäubende Wirkung auf das Gehirn ausüben. Es gehören dazu mehrere Alkaloide, wie Morphin, Atropin, Hyoscyamin, Daturin, Coniin, Nicotin und die Pflanzen, woraus sie bereitet werden, ferner manche flüchtige, starkriechende Flüssigkeiten, wie Blausäure, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., die schon durch blofses Einathmen wirken. *Wp.*

Nasenschleim ist das Absonderungsproduct der Schleimhaut der Nasenhöhle. Er unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Schleimarten; vergl. daher Artikel Schleim. *F.*

Nasenstein oder Nasenconcrement ist eine harte, grauweifs oder gelbgrün gefärbte Masse, welche aus eingetrocknetem Nasenschleim sich bildet. Dieselbe besteht aus Schleim und kohlensaurer nebst phosphorsaurer Kalkerde. Brandes fand eine solche Concretion bestehend aus 79,6 phosphorsaurer Kalkerde, 6,4 kohlensaurer Kalkerde und 14,0 thierischer Substanz, Kochsalz nebst Verlust. Römer erhielt 90 Proc. phosphorsaure Kalkerde, 5 Proc. kohlensaure Kalkerde, 5 Proc. thierischer Materie. Herberger untersuchte ein Concrement, welches 46 Proc. eingetrockneten Schleims und wenig feuerbeständige Salze enthielt. *F.*

Natrium, Natronium, Sodium, Natronmetall. Dieser einfache Körper gehört zu den sogenannten Leichtmetallen. Sein chemisches Zeichen ist Na, sein Atomgewicht = 287,2.

Das Natrium kommt in der Natur niemals rein vor, sondern immer nur in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Chlor und Sauerstoff. Das Chlornatrium findet sich in gröfster Menge im Meerwasser und in den Soolquellen aufgelöst; auf dem Lande bildet es hier und da sehr bedeutende Lager unter dem Namen Steinsalz. Als Natron, mit Sauerstoff verbunden, kommt das Natrium vor im salpetersauren Natron, gleichfalls Lager bildend, ferner im schwefelsauren und kohlensauren Natron, den so häufigen Bestandtheilen der Mineralquellen, als phosphorsaures Natron, das sich im thierischen Organismus findet, aufserdem verbunden mit Kieselsäure und anderen elektronegativen Körpern in manchen Mineralien.

Das Natrium wurde 1807 zuerst von H. Davy dargestellt, indem er Natronhydrat der zersetzenden Einwirkung einer sehr kräftigen Volta'schen Säule unterwarf. Gay-Lussac und Thénard fanden später, dass es sich auch durch Einwirkung von metallischem Eisen auf Natronhydrat in der Glühhitze erhalten lasse. Gegenwärtig gewinnt man es aber durch heftiges Glühen von kohlensaurem Natron mit Kohle in eisernen Destillationsapparaten. Was die Einrichtung der Apparate, so wie die Ausführung der Reduction des Natriums betrifft, so kann

man füglich auf den Artikel Kalium verweisen, da in dieser Hinsicht zwischen beiden Metallen kein Unterschied stattfindet.

Als Vorsichtsmafsregel ist jedoch Folgendes zu bemerken: erstlich muss das angewendete kohlensaure Natron ganz frei von schwefelsaurem Natron seyn, weil das aus letzterem durch die reducirende Wirkung der Kohle sich bildende Schwefelnatrium das Eisen angreift und den Apparat zerstört. Ein solches reines kohlensaures Natron kann man sich nöthigenfalls durch Verkohlung von essigsaurem Natron darstellen. Zweitens darf das Gemisch von kohlensaurem Natron und Kohle nicht zu flüssig werden, weil es sonst spritzt und das zum Abzug der Natriumdämpfe bestimmte Rohr verstopft. Man verhütet dies dadurch, dass man das Verhältniss der Kohle erhöht. Nach Schödler erhält man eine gute Beschickung, wenn man 1 Pfd. trockenes kohlensaures Natron mit $^1/_4$ Pfd. feinem Kohlenpulver mengt und dann noch $^1/_2$ Pfd. grobes Kohlenpulver hinzugefügt. Sie soll $4^1/_2$ Unze Natrium liefern. Nach Gmelin kann man auch 66 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron mit 6 Unzen feinem Kohlenpulver unter fleissigem Umrühren im eisernen Kessel zur Trockne bringen und der staubigen Masse 12 Unzen gröblich gestofsene Kohle hinzufügen.

Das Natrium bildet nach der Reduction mehr oder weniger grofse Kugeln, welche sich dadurch vereinigen lassen, dass man sie unter heifsem Steinöl durch starkes, nicht zu dichtes Leinen presst. Es ist silberweifs, stark glänzend. Sein specif. Gewicht ist nach H. Davy = 0,9348, nach Gay-Lussac und Thénard bei + 15° = 0,97223. Es krystallisirt in Würfeln, und eine frische Schnittfläche desselben zeigt unter Terpentinöl eine krystallinische Textur. Bei — 20° ist das Natrium ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar; bei gewöhnlicher Temperatur hat es die Consistenz des Wachses; bei + 50° ist es weich, bei + 90° vollkommen flüssig. Nach Davy, Gay-Lussac und Thénard ist es weniger flüchtig als Kalium; Mitscherlich behauptet das Gegentheil. Die Verflüchtigung soll, nach Gay-Lussac und Thénard, durch einen geringen Gehalt an Kalium sehr befördert werden, deshalb empfehlen diese Chemiker bei ihrer Darstellungsmethode dem Natronhydrat etwas Kalihydrat hinzuzusetzen. Das Kalium wird nachher dadurch entfernt, dass man die reducirten Metalle, mit Terpentinöl bedeckt, der Luft aussetzt, wo dann das Kalium sich bald oxydirt und vom Terpentinöl aufgelöst wird, während das Natrium unverändert bleibt. In ganz trockener Luft oxydirt sich das Natrium, nach Bonsdorf, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, an feuchter Luft geht es allmälig, unter gleichzeitiger Anziehung von Sauerstoff und Wasser, in Natronhydrat über, welches als Kruste das unveränderte Metall umschliefst. Beim Erhitzen in trockener Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt es lebhaft zu Natron; doch bedarf es zum raschen Verbrennen einer viel stärkeren Hitze, als Kalium. In Wasser löst es sich bei abgehaltener Luft rasch unter starker Erhitzung und Entwickelung von Wasserstoffgas als Natronhydrat auf. Wirft man Natrium bei Luftzutritt auf Wasser, so rotirt es als eine glänzende, allmälig an Umfang abnehmende Kugel, unter steter Entwickelung von Wasserstoff, auf der Oberfläche desselben hin und her, bis es sich gänzlich als Natronhydrat aufgelöst hat. Zur Entzündung kommt es hierbei jedoch nicht, wie bei gleicher Behandlung des Kaliums; diese tritt aber ein, sobald das Wasser auf + 40° erwärmt wird. Nächst dem Kalium hat das Natrium die gröfste Ver-

wandtschaft zum Sauerstoff; es reducirt daher die meisten oxydirten Körper, sowohl Säuren als Basen. *Wp.*

Natrium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Elementen.

Die qualitative Bestimmung des Natriums geschieht fast ausschliefslich mit in Wasser löslichen Verbindungen desselben, und zwar auf die im Artikel »Natronsalze« angegebene Art. Unlösliche Verbindungen desselben, z. B. gewisse Silicate, unterwirft man einer vorläufigen Behandlung, wodurch sie aufgeschlossen werden.

Die quantitative Bestimmung des Natriums oder Natrons wird in der Weise ausgeführt, dass man ein in Wasser lösliches, leicht wasserfrei zu erhaltendes Salz desselben darstellt, dessen Zusammensetzung bekannt ist. Die Auflösung desselben dampft man in einer Porcellan- oder Platinschale zur Trockne ab und glüht den Rückstand im Platintiegel. Aus dem Gewicht des Geglühten wird dann das des Natriums berechnet. Es versteht sich, dass, wenn mit dem Natron zugleich andere Körper sich in Auflösung befinden, diese auf geeignete Weise abgeschieden werden müssen. Gewöhnlich wählt man zu dieser quantitativen Bestimmung das schwefelsaure Salz und führt solche Verbindungen des Natriums oder Natrons, welche flüchtige Säuren enthalten, in schwefelsaures Natron über, indem man sie mit Schwefelsäure erhitzt, wodurch der flüchtige Körper ausgeschieden wird. Kommt Natrium oder Natron in Verbindung mit organischen Substanzen vor, welche sich durch Behandlung mit Schwefelsäure nicht verflüchtigen lassen, so verkohlt man dieselben, zieht das gebildete kohlensaure Natron mit Wasser aus und verwandelt dieses in schwefelsaures Salz. Hierbei entsteht leicht ein Verlust, indem die entweichende Kohlensäure etwas von der Flüssigkeit mit fortreifst. Man verdünnt sie deshalb und setzt die Schwefelsäure in kleinen Portionen zu, indem man das Gefäfs nach jedesmaligem Zusatz mit einem nach unten convexen Glase bedeckt. Es ist kaum zu vermeiden, dass man bei diesen Operationen einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet. Derselbe wird dadurch entfernt, dass man über das eingetrocknete, im Platintiegel gelind geglühte schwefelsaure Salz ein auf einem kleinen Platinbleche liegendes Stückchen kohlensaures Ammoniak bringt und, nachdem der Tiegel mit seinem Deckel lose bedeckt worden, eine starke Glühhitze anwendet. Die völlige Entfernung der Schwefelsäure erkennt man daran, dass die geglühte Masse bei wiederholter Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak nichts mehr an Gewicht verliert.

Man kann das Natrium auch als Chlornatrium oder als kohlensaures Natron bestimmen. Im ersteren Falle hat man zu berücksichtigen, dass das Chlornatrium beim Erhitzen verknistert, wodurch leicht ein Verlust entsteht, wenn das Gefäfs nicht bedeckt wird. Auch darf das Chlornatrium nicht zu stark geglüht werden, weil es etwas flüchtig ist.

Das kohlensaure Salz wird einfach geglüht.

Was die Trennung des Natriums von anderen Elementen betrifft, so können hier nur die häufiger vorkommenden Fälle in Betracht gezogen werden. Namentlich kommt es darauf an, die Scheidung von anderen Metallen und Basen, nicht aber auch von gewissen elektronegativen Körpern anzugeben, da diese in den betreffenden Artikeln ihre Erledigung finden. Auch wird immer vorausgesetzt, dass man das Natrium mit den davon zu scheidenden Körpern bereits in Auflösung

habe. In diesem Falle geschieht die Trennung desselben von den durch Schwefelwasserstoff aus sauren und von Schwefelammonium aus neutralen Lösungen fällbaren Metallen durch diese beiden Körper, welche jene als Schwefelmetalle niederschlagen, während die Natriumverbindung in Auflösung bleibt. Vom Eisenoxyd und von der Thonerde kann man das Natron auch dadurch scheiden, dass man ersteres mit ätzendem, letztere mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann neben der Natronverbindung auch ein Ammoniaksalz, welches durch Abdampfen und Glühen entfernt werden muss. Waren die Basen an Schwefelsäure gebunden, so hat man schwefelsaures Ammoniak zu verflüchtigen. Dieses zersetzt sich theilweise, indem Ammoniak fortgeht und freie Schwefelsäure zurückbleibt. Letztere ist dann durch Behandlung des Glührückstandes mit kohlensaurem Ammoniak auf die oben angegebene Weise zu entfernen. Natürlich wird das Glühen auch dann nothwendig, wenn man ein Metall durch Schwefelammonium vom Natrium geschieden hat. Ein Ueberschuss des Schwefelammoniums wird zuvor durch Zusatz einer Säure zersetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und dann erst das Abdampfen und Glühen vorgenommen.

Von Baryt und Strontian trennt man das Natron mittelst Schwefelsäure. Jene werden dadurch gefällt, dieses bleibt in Auflösung. Vor dem Filtriren lässt man die Flüssigkeit kurze Zeit digeriren, damit sich die Niederschläge gehörig absetzen und nicht mit durch's Filter gehen. Man kann auch die Erden durch kohlensaures Ammoniak fällen.

Von der Kalkerde scheidet man das Natron durch oxalsaures Ammoniak, welches mit der ersteren einen unlöslichen Niederschlag giebt. Ist die Flüssigkeit sauer, so muss sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt werden, weil der oxalsaure Kalk in freier Säure löslich ist.

Zur Trennung der Talkerde vom Natron giebt es mehrere Methoden. Nach Rose sucht man beide als Chlormetalle in Auflösung zu bringen, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab und glüht die Salze, unter Zusatz eines Stückchens kohlensauren Ammoniaks. Dies Glühen wird mehrere Male mit neuen Portionen kohlensauren Ammoniaks und unter jedesmaliger Befeuchtung der Salzmasse wiederholt, bis sie nicht mehr an Gewicht verliert. Das Chlormagnesium verwandelt sich hierbei zuletzt gänzlich in Talkerde, während das Chlornatrium unzersetzt bleibt. Man scheidet beide durch Wasser, welches Chlornatrium auflöst und Talkerde zurücklässt. Berzelius empfiehlt, die concentrirte Auflösung des Chlormagnesiums und Chlornatriums mit Quecksilberoxyd zu mischen und einzutrocknen. Das Chlormagnesium wird dadurch in Talkerde verwandelt, das Quecksilberoxyd aber in Quecksilberchlorid, welches sich mit Chlornatrium zu einem löslichen Doppelsalze verbindet. Man trennt dieses von der Talkerde durch Behandlung der trockenen Masse mit Wasser und Filtriren. Das Filtrat wird zur Trockne abgedampft und durch Glühen das Quecksilberchlorid verflüchtigt. Das Chlornatrium bleibt zurück. Liebig hat eine Scheidung mit Schwefelbaryum vorgeschlagen, welche sich auf die Schwerlöslichkeit des Schwefelmagnesiums in Wasser gründet. Dabei ist es gleichgiltig, an welche Säuren die Basen gebunden sind. Waren sie als schwefelsaure Salze in Auflösung, so enthält der Niederschlag schwefelsauren Baryt und Schwefelmagnesium, die Auflösung aber Schwefelnatrium und überschüssig

zugesetztes Schwefelbaryum. Man versetzt letztere mit Schwefelsäure und filtrirt den entstandenen schwefelsauren Baryt ab. Die Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht und der Rückstand, welcher aus schwefelsaurem Natron besteht, wenn er überschüssige Schwefelsäure enthält, mit Anwendung von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Chlornatrium und Chlormagnesium geben mit Schwefelbaryum Schwefelmagnesium als Niederschlag und in der Auflösung bleibt Chlornatrium, Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelbaryum. Die beiden letzten trennt man von dem erstern durch Schwefelsäure wie oben. Diese Methode ist deshalb nicht ganz genau, weil das Schwefelmagnesium in Wasser nicht völlig unlöslich, sondern nur schwer löslich ist. Heintz giebt endlich folgendes Verfahren an: die Auflösung des Natron- und Talkerde-Salzes wird mit überschüssigem Ammoniak und Salmiak versetzt. Letzterer muss nöthigenfalls in solcher Menge zugegeben werden, dass eine etwa entstandene Trübung der Flüssigkeit dadurch verschwindet. Man fällt hierauf die Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak und wäscht den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde mit ammoniakhaltigem Wasser. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man die Phosphorsäure mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd in der Siedhitze nieder, entfernt den Ueberschuss des Bleisalzes aus der noch warmen Flüssigkeit durch ein Gemisch von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Das Filtrat enthält jetzt das Natronsalz nebst Ammoniaksalzen. Letztere werden durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes entfernt.

Die Trennung des Natrons vom Ammoniak gründet sich auf die Flüchtigkeit aller Verbindungen des letztern.

Vom Kali wird das Natron auf folgende Art geschieden. Zunächst sucht man die beiden Basen in Chlorverbindungen zu verwandeln. Sind sie mit flüchtigen und schwachen Säuren verbunden, so geschieht dies leicht durch Zusatz von Salzsäure und Erhitzen; kommen sie aber mit stärkeren und nicht flüchtigen Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, vor, so erreicht man seinen Zweck durch Fällung mit Chlorbaryum. Ein Ueberschuss des letztern wird durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen und die Flüssigkeit, welche nun Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium enthält, zur Entfernung des letztern abgedampft und geglüht. Erstere wägt man dann gemeinschaftlich und giefst eine Auflösung von Platinchlorid darauf, die hinreichend seyn würde, die Masse ganz in Natriumplatinchlorid zu verwandeln, wenn sie nichts Anderes als Chlornatrium enthielte, und bringt sie fast zur Trockne. Dann behandelt man sie mit Weingeist, welcher Natriumplatinchlorid auflöst und Kaliumplatinchlorid zurücklässt. Letzteres wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht berechnet man den Gehalt an Chlorkalium. Was dieser weniger beträgt, als die vorhin gemeinschaftlich gewogenen Chlormetalle, ist Chlornatrium. Will man sich mit der Berechnung des letzteren auf diese Weise nicht begnügen, so kann man auch die Auflösung des Natriumplatinchlorids durch Verdampfen von Weingeist befreien, alsdann wieder in Wasser auflösen und das Platin durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun nur noch Chlornatrium und Salzsäure. Sie wird abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen, wodurch sich die Menge des Chlornatriums ergiebt.

Wp.

Natriumamalgam s. Amalgame.

Natriumamid. Formel: Na . NH_2. Diese dem Kaliumamid ganz analoge Verbindung entsteht, wenn Natrium über Quecksilber in trockenem Ammoniakgas erhitzt wird. Letzteres zersetzt sich hierbei, indem so viel Wasserstoffgas frei wird, als das angewandte Natrium aus Wasser entwickelt haben würde. Was vom Ammoniak nach dieser Ausscheidung des Wasserstoffs übrig bleibt, entsprechend der Formel NH_2, wird vom Natrium absorbirt, welches dabei zuletzt schmilzt und sich in einem olivenfarbenen Körper, das Natriumamid, verwandelt. Dieses hat nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch und ist schwerer als Wasser, da es in Sassafrasöl untersinkt. Es leitet die Elektricität nicht, brennt in Sauerstoffgas lebhaft; dabei entsteht Natronhydrat und Stickstoff wird frei. An feuchter Luft zerfliefst das Natriumamid nach und nach und geht, unter Entwickelung von Ammoniak, in Natronhydrat über. Dieselbe Zersetzung findet statt, nur weit heftiger, wenn das Natriumamid in Wasser gebracht wird. *Wp.*

Natriumbromür, **Bromnatrium**, **bromwasserstoffsaures Natron**, *Brometum natricum*, *Natrium bromatum*, *Natrum hydrobromicum.* Formel: Na Br.

Dieses Salz findet sich in mehreren Soolen, z. B. in der von Kreuznach, Friedrichshall, Offenau, Ludwigshall, Rappenau und anderen. Auch soll es im Wasser des mittelländischen Meeres enthalten seyn. Zur Darstellung desselben neutralisirt man Bromwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron, oder zersetzt Eisenbromür mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze. Man kann auch Brom in kaustischer Natronlauge auflösen und das zugleich mit dem Bromnatrium sich bildende bromsaure Natron entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit zersetzen, oder indem man sie zur Trockne abdampft und den Rückstand so lange glüht, bis sich kein Sauerstoff mehr daraus entwickelt.

Das Bromnatrium ist dem Chlornatrium sehr ähnlich. Eine concentrirte Auflösung desselben in Wasser giebt bei + 30° würfelförmige Krystalle, welche wasserfrei sind und mehr alkalisch als salzig schmecken. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man schiefe rhombische Säulen mit 4 Aeq. Krystallwasser. Diese sind wasserhell, schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen endlich wasserfreies Bromnatrium. Sie lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie luftbeständig.

Eine wässerige Auflösung von Bromnatrium löst noch mehr Brom, jedoch scheint es keine Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung zu geben, wenigstens nicht in fester Form. *Wp.*

Natriumchlorür, **Chlornatrium**, salzsaures Natron, Kochsalz, Seesalz. Formel: Na Cl.

Das Natriumchlorür ist in der Natur aufserordentlich verbreitet. Es kommt nicht nur in sehr mächtigen Lagern als Steinsalz vor, z. B. bei Wieliczka, sondern es macht auch die gröfste Menge der im Meerwasser und in den sogenannten Salzsoolen aufgelösten Salze aus. Aufserdem findet es sich in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten.

Ueber Gewinnung und Darstellung des Natriumchlorürs, vergl. d. Art. **Kochsalz.**

Das im Handel vorkommende Natriumchlorür ist nicht vollkommen rein, es enthält vielmehr häufig schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Verbindungen von Jod und Brom mit Natrium und Magnesium, wodurch sein Geschmack scharf und bitter wird. Auch veranlassen diese Salze, besonders Chlorcalcium und Chlormagnesium, dass das Natriumchlorür leicht Wasser anzieht. Um es rein darzustellen, schlägt man zuerst die Talkerde mit Kalkmilch nieder, entfernt dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und kocht endlich das Filtrat mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, wodurch Kalk und Baryt gefällt werden. Oder man fällt erst mit Chlorbaryum die Schwefelsäure aus und zersetzt darnach die Erdsalze mit kohlensaurem Natron, dessen etwaiger Ueberschuss mit Salzsäure neutralisirt wird. Die Jod- und Brom-Verbindungen lassen sich nur durch Umkrystallisiren entfernen.

Das Natriumchlorür krystallisirt in durchscheinenden Würfeln und Octaëdern, oder in hohlen quadratischen Pyramiden. Es enthält kein Krystallisationswasser, nur wenn es schnell krystallisirt, schliefst es mechanisch etwas Wasser ein, welches beim Erhitzen der Krystalle ein Verknistern derselben veranlasst. Lässt man jedoch das Natriumchlorür aus einer gesättigten Lösung bei — 10° krystallisiren, so nimmt es Krystallisationswasser auf, nach Fuchs 61,69 Proc. oder 6 Aeq., nach Mitscherlich aber nur 38,02 Proc. oder 4 Aeq., und bildet grofse, wasserhelle Säulen, die an der Luft schon nahe über — 10° verwittern, über 0° zerfliefsen und ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver hinterlassen. Bei der leisesten Berührung werden sie undurchsichtig und behalten dann auch über 0° ihre äufsere Gestalt, während ihr Inneres aus Würfeln besteht.

Ehrenberg hat beobachtet, dass sich beim Verdunsten einer verdünnten Kochsalzlösung bei + 15° auf einer Glasplatte zunächst grofse, platte, sechsseitige Tafeln der wasserhaltigen Verbindung bilden, die sich beim weiteren Eintrocknen langsam, zuweilen aber auch plötzlich in Würfel verwandeln.

Das Natriumchlorür schmeckt rein salzig. Beim Rothglühen schmilzt es und bildet beim Erkalten eine krystallinische Masse; in der Weifsglühhitze ist es flüchtig, doch weniger als Chlorkalium. Nach Fuchs bedarf ganz reines Natriumchlorür bei jeder Temperatur zwischen 0° und + 100° 2,7 Thle. Wasser zur Lösung; nach Unger löst sich 1 Thl. desselben in 2,77 Thle. Wasser von + 0° und in 2,56 Thle. kochendem. Die heifs gesättigte Lösung setzt jedoch nur beim Erkalten in offenen Gefäfsen Krystalle ab, nicht aber in verschlossenen. Fremde Salze befördern die Auflöslichkeit des Natriumchlorürs bedeutend, setzt man aber eine in der Kälte gesättigte Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu einer ebenfalls in der Kälte gesättigten Lösung von Natriumchlorür, so fällt ein Theil des letztern nieder. Concentrirte Salzsäure bewirkt gleichfalls einen Niederschlag.

In Weingeist ist das Natriumchlorür um so löslicher, je mehr Wasser derselbe enthält, in absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Durch Glühen mit Kalium wird das Natriumchlorür zersetzt; beim Schmelzen desselben mit Schwefel bildet sich etwas Schwefelnatrium. Die stärkeren Säuren, z. B. Schwefelsäure, entwickeln daraus schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure; Kleesäure bewirkt in höherer Temperatur nur theilweise eine Zersetzung, Essigsäure gar nicht. Beim

Glühen mit Kieselsäure findet eine Salzsäureentwickelung statt, wenn Wasserdampf zugegen ist. Schmilzt man Natriumchlorür mit eisenhaltigem Thon zusammen, so oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Eisenoxyds zu Natron, welches sich mit der Thonerde und Kieselsäure verbindet, während das Eisen sich mit dem Chlor als Chloreisen verflüchtigt. Hierauf beruht die Anwendung des Natriumchlorürs zum Verglasen von Töpferwaare. Wenn nämlich der damit gefüllte Brennofen in voller Gluth ist, so wirft man Kochsalz hinein, welches sich verflüchtigt, auf dem Geschirr condensirt und, indem es sich mit der Masse desselben zersetzt, die Oberfläche mit einer Glasdecke bekleidet. Eine Auflösung von Natriumchlorür mit Bleioxyd digerirt, giebt Aetznatron und basisches Chlorblei. *Wp.*

Natriumcyanür, Cyannatrium, *Cyanetum natricum*, blausaures Natron, *Natrum hydrocyanicum*. Formel: Na Gy oder NaC_2N.

Dieses Salz kann, wie das sehr ähnliche Cyankalium, auf verschiedene Weise bereitet werden. Die gewöhnlichste Darstellungsmethode ist folgende: Cyaneisennatrium wird gepulvert und entweder im Trockenschranke, oder durch gelindes Erhitzen auf einer Platte, völlig von Krystallwasser befreit. Dann glüht man dasselbe in einer gusseisernen oder schmiedeeisernen Flasche, deren Hals mit einem unter Wasser mündenden Gasleitungsrohre versehen ist, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt, eine Probe der geschmolzenen Masse beim Erkalten völlig weifs ist und mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag, sondern eine braune Färbung giebt. Man behandelt hierauf den Inhalt des Apparats mit Wasser, filtrirt die Auflösung ab und bringt sie durch Abdampfen und Erkälten zum Krystallisiren. Vorausgesetzt, dass die Hitze nicht zu grofs ist, bleibt bei dieser Operation das Cyannatrium unverändert, aber das Cyaneisen zerfällt in Stickstoff und Kohleneisen, welches letztere beim Filtriren der Auflösung zurückbleibt.

Um eine mögliche Zersetzung des Cyannatriums durch das Wasser zu vermeiden, kann man die geglühte Masse auch mit 60 procentigem Weingeist heifs ausziehen, bei dessen Erkalten das meiste Cyannatrium auskrystallisirt. Oder endlich lässt sich auch die Trennung des Cyannatriums vom Kohleneisen auf mechanischem Wege bewerkstelligen, indem man die geschmolzene Masse eine Zeit lang flüssig erhält, damit das Kohleneisen sich absetze, und sie dann erkalten lässt. Das reine Cyannatrium lässt sich darnach vom Kohleneisen abnehmen.

Will man das Cyan, welches auf diese Weise zerstört wird, nicht preisgeben, so verfährt man nach folgender Methode: man schmilzt gleiche Aequivalente trockenes Cyaneisennatrium und trockenes kohlensaures Natron (3 Thle. des ersteren mit 1 Thl. des letzteren) bei Glühhitze in einem bedeckten Porcellantiegel, bis die Gasentwickelung nur noch schwach ist und eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Erstarren rein weifs wird, giefst alsdann das gebildete Gemenge von Cyannatrium und cyansaurem Natron vom abgeschiedenen metallischen Eisen in eine zuvor erwärmte Porcellanschale ab, oder zieht es nach dem Erkalten mit Wasser oder Weingeist aus.

Die Verunreinigung mit cyansaurem Natron rührt daher, dass sich bei der ersten Wirkung des kohlensauren Natrons auf das Cyaneisen kohlensaures Eisenoxydul bildet. Dieses zerfällt, wie wenn es für sich

allein erhitzt wird, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Eisenoxydoxydul, welches letztere dann durch das schon gebildete Cyannatrium reducirt wird, wobei dieses theilweise in cyansaures Natron übergeht. Dieser Gehalt an cyansaurem Natron ist übrigens für die meisten Anwendungen des Cyannatriums von keinem Belang.

Weniger gebräuchlich als die angegebenen Darstellungsarten ist die Neutralisation von Blausäure mit Aetznatronlauge, sowie die Zersetzung einer wässerigen Lösung von Cyanquecksilber mit Einfach-Schwefelnatrium, oder von Cyanbaryum mit schwefelsaurem Natron. Im erstern Falle entsteht als Niederschlag Schwefelquecksilber, im letztern schwefelsaurer Baryt und in der Lösung bleibt Cyannatrium, welches durch Abdampfen gewonnen wird.

Das Cyannatrium hat in seinen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit dem Cyankalium. Es schmilzt noch vor dem Rothglühen und krystallisirt beim Erkalten in Würfeln. Diese sind hygroskopisch und riechen, durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure, nach Blausäure. In Wasser ist das Cyannatrium leicht löslich; auch in Spiritus löst es sich, und zwar um so besser, je wasserhaltiger er ist. In 95procentigem Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt. Diese reagirt stark alkalisch; ihr Geschmack ist gleichfalls alkalisch, zugleich aber auch bitter nach Blausäure. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich zwar, aber beim Kochen derselben unter Ausschuss der Luft entwickelt sich Ammoniak und ameisensaures Natron bleibt in der Flüssigkeit: $NaC_2N + 4HO = NaO.C_2HO_3 + NH_3$. Beim Kochen der Lösung unter Luftzutritt wird Blausäure frei und das Cyannatrium verwandelt sich mehrentheils in kohlensaures Natron. Wie das Cyankalium geht das Natriumcyanür leicht in cyansaures Natron über, wenn es mit verschiedenen Oxyden, z. B. Braunstein, arseniger Säure, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w. zusammengeschmolzen wird. Es wirkt kräftig reducirend. Die meisten dieser Oxyde verlieren durch dasselbe allen Sauerstoff. Mehrere Metalle, z. B. Eisen, Zink, Nickel lösen sich in der wässerigen Auflösung des Cyannatriums bei abgeschlossener Luft, unter Entwickelung von Wasserstoff, auf, andere, z. B. Silber und Gold, nur bei Luftzutritt. Im letztern Falle wird eine dem sich auflösenden Metalle äquivalente Menge Natrium durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, dessen Cyan dafür an das Metall tritt. Wegen dieser Wirkung des Cyannatriums auf die Metalle darf man bei der Bereitung desselben die wässerige Lösung nicht lange mit dem reducirten Eisen in Berührung lassen; indem sich von Neuem Cyaneisennatrium bilden würde.

Mit Schwefel schmilzt das Cyannatrium zu Schwefelcyannatrium zusammen. Dieses bildet sich auch, wenn man verschiedene Schwefelmetalle, z. B. Schwefelantimon, damit erhitzt, wobei die Metalle regulinisch abgeschieden werden.

Das Cyannatrium kann auf verschiedene Weise verunreinigt seyn, was zum Theil von schlechter Aufbewahrung, zum Theil von fehlerhafter Darstellung herrührt. Zu diesen Verunreinigungen gehört kohlensaures Natron. Dieses bleibt bei der Auflösung des Cyannatriums in Spiritus zurück.

Einen Gehalt an Cyaneisennatrium erkennt man daran, dass die Lösung des Salzes, mit ein wenig reinem Eisenoxydsalz, dann mit Salzsäure gemischt, Berlinerblau giebt. Cyansaures Natron, welches nach der zwei-

ten Bereitungsart immer darin seyn muss, verräth sich dadurch, dass der in kochendem Weingeist von 36° Baumé lösliche Theil des Cyannatriums mit Säuren Kohlensäure entwickelt; ameisensaures Natron giebt Veranlassung, dass sich das Cyannatrium beim Glühen schwärzt. *Wp.*

Natriumeisencyanid } s. Ferrid- u. Ferrocyan-
Natriumeisencyanür } natrium.

Natriumfluorür, Fluornatrium, flusssaures oder fluorwasserstoffsaures Natron, *fluoretum natricum*, *Natron hydrofluoricum*. Formel: NaF. Man kann dieses Salz auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch Neutralisiren von Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron oder durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. Kieselfluornatrium mit 11,2 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist. Unter Entwickelung von Kohlensäure erstarrt die Masse zu einem Klumpen, welcher nach dem Erkalten zerrieben und nun nochmals mit einer gröfsern Menge Wasser ausgekocht werden muss. Wenn man gleich anfangs viel Wasser anwendete, so würde die Kieselsäure sich gallertartig abscheiden und durch Wiederauflösen in der heifsen Flüssigkeit das Salz verunreinigen. Die filtrirte Auflösung muss hierauf in Metallgefäfsen abgedampft werden, weil Glas davon angegriffen wird. Bei einer gewissen Concentration fängt sie an zu opalisiren, indem sich noch etwas Kieselsäure ausscheidet. Man bringt nun das Salz völlig zur Trockne und glüht den Rückstand, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Durch Wiederauflösen und Abdampfen in gelinder Wärme bekommt man endlich cubische Krystalle, wenn das Salz völlig rein ist, oder Octaëder bei einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, oder auch wohl opalisirende Rhomboëder, welche durch Umkrystallisiren von etwas Kieselsäure befreit werden müssen und dann in Würfel übergehen.

Das Natriumfluorür löst sich in 25 Thln. kaltem Wasser. Die Auflösung geht aber sehr langsam vor sich und das Salz muss zuvor fein zerrieben seyn. In heifsem Wasser ist es um nichts auflöslicher, weshalb eine kochendheifse Lösung beim Erkalten keine Krystalle absetzt. Eine Auflösung, welche bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft worden ist, enthält 1 Thl. Salz auf 23 Thle. Wasser. Alkohol nimmt von Fluornatrium nur eine Spur auf. Es ist schwerer schmelzbar, als Glas. Kieselsäure befördert die Schmelzbarkeit, ohne das Salz zu zersetzen.

Saures Natriumfluorür = NaF + HF entsteht beim Uebersättigen des neutralen Salzes mit Fluorwasserstoffsäure. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel leichter dagegen in kochendem. Aus einer kochend gesättigten Lösung scheidet es sich gröfstentheils in feinen Krystallen ab. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man es in Rhomboëdern, welche beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure verlieren und, ohne Veränderung ihrer Gestalt, opak werden. *Wp.*

Natriumjodür, Jodnatrium, jodwasserstoffsaures Natron, *Jodetum natricum*, *Natrium jodatum*, *Natrum hydriodicum*. Formel: NaI.

Dieses Salz findet sich in der Mutterlauge, welche bei Bereitung

der Soda aus Varec oder Kelp zurückbleibt, nach Herberger auch in der aus dem Badeschwamm dargestellten Schwammkohle, sowie in mehreren Mineralwässern, z. B. denen von Kreuznach, Friedrichshall und Offenau. Zur Darstellung desselben giebt es mehrere Wege; man neutralisirt Jodwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron, oder zersetzt Eisenjodür oder Eisensesquijodid im Kochen mit kohlensaurem Natron; ferner kann man Jod in Aetznatronlauge bis zur braunen Färbung derselben lösen und Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten, wodurch einestheils das in der Flüssigkeit befindliche jodsaure Natron, unter Abscheidung von Schwefel, reducirt, anderntheils Jodwasserstoffsäure gebildet wird, die nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren ist; ebenso gelingt die Darstellung durch Zersetzung von Jodbaryum mit kohlensaurem Natron oder endlich durch Auflösen von soviel Jod in Aetznatronlauge, bis sie anfängt, braun zu werden, und Glühen der eingetrockneten Salzmasse entweder für sich, oder mit einem Zusatz von Kohle (vergl. d. Art. Kaliumjodür).

Was die letzte Methode betrifft, so muss man berücksichtigen, dass jodsaures Natron beim gelinden Glühen, wenn kein freies Natron vorhanden ist, unter gleichzeitiger Entwickelung von Sauerstoff und Jod in eine Verbindung übergeht, welche der Formel: $2\,NaO\,.\,IO$ entspricht. Diese löst sich schwierig in kaltem Wasser. Die Lösung bläut rothes Lackmuspapier und bleicht es darauf. Von kochendem Wasser wird sie leicht aufgelöst, zugleich aber auch in Jodnatrium, Natron und jodsaures Natron zersetzt, welches letztere sich durch Alkohol ausfällen lässt. $3\,(2\,NaO\,.\,IO) = 3\,NaO + 2\,NaI + NaO\,.\,IO_5$.

Da sich nun bei der Auflösung von Jod in Natronlauge immer neben Jodnatrium jodsaures Natron bildet, so wird man beim Glühen der eingetrockneten Salzmasse die obengenannte Verbindung erhalten, welche bei Behandlung des Glührückstandes mit Wasser in die eben erwähnten Körper zerfällt, folglich eine alkalisch reagirende und jodsaures Natron enthaltende Flüssigkeit liefert. Man kann daher auf diesem Wege nur dann reines Jodnatrium erhalten, wenn man die Auflösung der geglühten Masse einestheils mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt, anderntheils das darin enthaltene jodsaure Natron mit Schwefelwasserstoffgas reducirt, oder, was dasselbe ist, indem man etwas Jod darin auflöst und Schwefelwasserstoff hindurchleitet, bis Entfärbung eingetreten ist. — Auch das Glühen der trockenen Salzmasse mit Kohle hat seine Nachtheile, da Jodnatrium, wenn es längere Zeit unter freiem Luftzutritt mit Kohle geglüht wird, sich grofsentheils in kohlensaures Natron verwandelt.

Das Jodnatrium krystallisirt bei $+ 40 - 50^0$ in wasserfreien Würfeln, dem Kochsalz ähnlich. Die Krystalle schmelzen schwieriger und sind weniger flüchtig als Jodkalium. Beim Erkalten gestehen sie zu einer perlglänzenden, strahligen Masse. Beim Schmelzen unter Luftzutritt wird etwas Natrium oxydirt und eine entsprechende Menge Jod frei. Auch bei Aufbewahrung in lufthaltigen Gefäfsen färben sie sich durch frei gewordenes Jod rosenroth. An feuchter Luft zerfliefst das Jodnatrium. 100 Thle. Wasser von $+ 14^0$ lösen 173 Thle. davon auf. Auch in Alkohol ist es löslich.

Bei gewöhnlicher Temperatur schiefst das Jodnatrium in wasserhellen, grofsen, gestreiften, sechsseitigen Tafeln an, welche 20 bis 23 Proc. Wasser enthalten. Diese schmelzen in gelinder Wärme; beim Erhitzen werden sie wasserfrei. Uebrigens sind sie weniger der Zer-

setzung unterworfen, als das wasserfreie Salz. An feuchter Luft zerfliefsen, an trockener verwittern sie und lösen sich in 0,6 Thln. kaltem Wasser; auch in mäfsig starkem Alkohol sind sie löslich.

Das Natriumjodür geht mit jodsaurem Natron mehrere Verbindungen ein. Nach Mitscherlich erhält man eine solche, der Formel: $NaI + NaO.IO_5 + 20HO$ entsprechend, durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung von Jod in Natronlauge, welche keinen Ueberschuss davon enthält, bei einer Temperatur von + 15⁰. Sie schiefst in sechsseitigen Prismen an. Von kaltem Wasser wird sie aufgelöst; heifses Wasser und Alkohol bewirken eine Zersetzung in jodsaures Natron und Jodnatrium. Jodsaures Natron, welches sich bei + 5⁰ gebildet hat, geht ebenfalls in diese Verbindung über, wenn man es mit einer concentrirten Auflösung von Jodnatrium übergiefst und bei + 15⁰ einige Zeit stehen lässt. Penny erhielt unter ganz ähnlichen Umständen eine andere Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $3NaI + 2(NaO.IO_5) + 38HO$ ausdrücken liefs. Anfangs hatte sich jodsaures Natron ausgeschieden, welches aber allmälig in das neue Salz überging. Diese Verbindung war weifs, geruchlos, von scharfem, salzigem Geschmack. Sie löste sich in kaltem und heifsem Wasser; Alkohol schied jodsaures Natron daraus ab.

Eine wässerige Lösung von Jodnatrium kann noch mehr Jod aufnehmen und färbt sich dadurch braun; in fester Form kennt man jedoch keine Verbindung des Jods mit Natrium, die mehr als 1 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren enthielte. *Wp.*

Natriumlegirungen. Drei Maafs Arsenpulver vereinigen sich noch vor dem Glühen mit 1 Maafs Natrium unter schwacher Luftentwickelung zu einer spröden, feinkörnigen Masse, welche sich an der Luft schnell oxydirt und von Wasser, unter Bildung von Arsenwasserstoffgas und Wasserstoffarsen, zersetzt wird. Eine erdige, kastanienbraune Verbindung, welche sich gegen Sauerstoff und Wasser ebenso verhält, bekommt man aus 2 Maafs Natrium und 1 Maafs Arsenik. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoffgas.

Antimon verbindet sich mit Natrium unter Feuererscheinung bei einer Temperatur, die etwas über dem Schmelzpunkte des ersteren liegt. Eine Legirung, dargestellt aus 4 Maafs Antimonpulver und 1 Maafs Natrium, ist sehr spröde und auf dem Bruche dem Glockengut ähnlich. Sie zersetzt sich schnell an der Luft und braust mit Wasser und verdünnten Säuren stark auf. Durch heftiges und anhaltendes Glühen von gleichen Theilen Antimon und ameisensaurem Natron in einem bedeckten Tiegel oder von Antimon mit Natronseife, oder endlich von 8 Thln. Antimon mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Kohle erhält man gleichfalls Legirungen des Natriums mit Antimon. Die erstere ist pyrophorisch.

4 Maafs Zinkfeile und 1 Maafs Natrium verbinden sich erst bei dunkler Glühhitze zu einer bläulich grauen, spröden, faserigen Legirung, die sich an der Luft langsam oxydirt, von Wasser langsam, von verdünnten Säuren aber rasch, unter Wasserstoffentwickelung, zersetzt wird. Wismuth, in demselben Verhältnisse mit Natrium erhitzt, giebt eine gelbgraue, spröde, feinkörnige Masse. Zinn vereinigt sich mit Natrium, unter Luftentwickelung, zu einer weifsen, spröden, feinkörnigen, Blei zu einer blaugrauen, wenig dehnbaren Legirung, welche durch ein grö-

sseres Verhältniss von Natrium spröder wird. Diese Legirungen kann man auch durch Glühen von verkohlter Natronseife mit den entsprechenden Metallen gewinnen. Ihr Verhalten an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Säuren, ist gleich dem der Zinklegirung.

Mit Platin geht das Natrium beim Erhitzen leicht eine Verbindung ein, mit Quecksilber vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zischen und starker Feuerentwickelung, wenn man die beiden Metalle in einem trockenen, mit Deckel versehenen Mörser zusammenreibt. Das Amalgam hat die Farbe des Quecksilbers. Bei 30 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Natrium ist es fest, zeigt blättrigen Bruch und lässt sich feilen, bei 40 Thln. Quecksilber ist es zwar noch fest, lässt sich aber nicht mehr feilen, bei 60 Thln. ist es breiartig, bei 64 Thln. krystallisirt es undeutlich, bei 80 Thln. ist es bei + 21° breiartig, bei 86 Thln. bildet es eine Masse, die einzelne, kleine, körnige Krystalle enthält, bei 100 Thln. ist es dickflüssig und besteht aus einem festen und flüssigen Theile, bei 128 Thln. ist es völlig flüssig.

Ein Natriumamalgam erhält man auch im Kreise der Volta'schen Säule, wenn man Quecksilber in einer Schale mit concentrirter Natronlauge übergiefst und dann das Quecksilber mit dem negativen, das Natron mit dem positiven Poldrahte in Verbindung setzt.

Diese verschiedenen Amalgame verlieren ihr Quecksilber schon vor dem Glühen. An feuchter Luft und im Wasser zersetzen sie sich, unter Wasserstoffentwickelung, in Quecksilber und Natron; verdünnte Säuren bewirken dasselbe. Mit feuchten Ammoniaksalzen giebt das Natriumamalgam Ammoniumamalgam und ein entsprechendes Natronsalz. Mit Baryt-, Strontian- und Metall-Salzen zersetzt es sich bei Gegenwart von etwas Wasser in ein Natronsalz, welches die Säure dieser Salze enthält, und in eine Verbindung des Quecksilbers mit Baryum, Strontium etc. Eisen und Platin werden davon amalgamirt. *Wp.*

Natriumoxyd,

Natriumoxydhydrat } s. d. Art. Natron.

Natriumsuboxyd, *Suboxydum natricum.* Wahrscheinliche Formel: Na_2O.

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Natriums entsteht durch Erhitzung von Natrium in Luft, die nicht Sauerstoff genug enthält, um das höhere Oxyd hervorzubringen.

Das Natriumsuboxyd bildet eine graue, nicht metallglänzende, brüchige Masse, welche Wasser zersetzt und brennbarer ist als Natrium. *Wp.*

Natriumsulfhydrat, *Sulfhydras natricus,* Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, Hydrothion-Schwefelnatrium. Formel: NaS . HS.

Dieses Schwefelsalz kann sowohl auf trockenem, als nassem Wege bereitet werden. Erhitzt man Natrium in überschüssigem Schwefelwasserstoff, so zersetzt es einen Theil desselben unter lebhafter Feuererscheinung, indem Schwefelnatrium gebildet und Wasserstoffgas abgeschieden wird. Das erstere absobirt dann von unzersetztem Schwefelwasserstoffgas noch so viel, dass der Schwefel in beiden gleich ist. Leichter erhält man das Natriumsulfhydrat auf folgende Art: Man leitet über wasserfreies kohlensaures Natron, welches sich in einer Tubulat-

retorte befindet, einen Strom von Schwefelwasserstoff, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, und erhitzt dann das Salz zum Glühen. Den Gasstrom unterhält man so lange, bis alles kohlensaure Natron zersetzt ist, was man daran erkennt, dass sich kein Wasser mehr bildet. Darauf lässt man das Salz in dem Gase erkalten.

Auf nassem Wege stellt man das Schwefelsalz folgendermaafsen dar: Schwefelwasserstoffgas wird in reine Aetznatronlauge eingeleitet, welche sich in einer Tubulatretorte befindet, woraus zuvor alle atmosphärische Luft durch Wasserstoff ausgetrieben worden ist. Man lässt das Gas so lange zuströmen, als es absorbirt wird. Nun ersetzt man den Schwefelwasserstoff wieder mit reinem Wasserstoffgase und dampft, während dieses durch den Apparat geht, die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein, worauf man sie in der verstopften, mit dem Gase gefüllten Retorte erkalten lässt. Bei völligem Luftausschluss ist sie ganz ungefärbt, hat aber die Luft Zutritt gehabt, so hat sie von einem Gehalte an einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums eine blassgelbe Farbe. Sie liefert nach einiger Zeit farblose Krystalle von Natriumsulfhydrat. Diese zerfliefsen an der Luft und sind auch in Alkohol löslich. Die Auflösung in Wasser schmeckt zugleich scharf, alkalisch und bitter und färbt die meisten Körper vorübergehend grün. Säuren und gepulverte elektronegative Schwefelmetalle entwickeln daraus Schwefelwasserstoffgas, jene doppelt so viel als diese. Kocht man die Auflösung für sich oder mit gepulvertem Schwefel, so wird gleichfalls Schwefelwasserstoffgas frei. Im ersteren Falle bildet sich Einfach-Schwefelnatrium, im zweiten eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums. *Wp.*

Natriumsulfocyanür, Schwefelcyannatrium, Rhodannatrium (Berzelius), schwefelblausaures Natron. Formel: Na . $C_2 NS_2$.

Dieses Salz lässt sich darstellen durch Neutralisation von Schwefelblausäure mit kohlensaurem Natron, sowie durch Auflösen von Schwefel in einer Lösung von Cyannatrium, im Verhältniss von 2 Aeq. des erstern zu 1 Aeq. des letztern. Endlich kann man es auch in derselben Weise darstellen, wie man gewöhnlich das Schwefelcyankalium bereitet. Man schmilzt nämlich ein inniges Gemenge von 2 Thln. Cyaneisennatrium mit 1 Thl. Schwefel in einem Glaskolben oder bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze so lange, bis die Masse ruhig fliefst und eine Probe derselben, in Wasser gelöst, mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr giebt, sondern eine blutrothe Färbung hervorruft. Nach dem Erkalten pulvert man die schwarze Masse und zieht sie mit Wasser aus. Die Auflösung ist anfangs farblos, wird aber an der Luft bald roth, indem das darin neben Schwefelcyannatrium enthaltene Eisensulfocyanür in Sulfocyanid übergeht. Noch ehe diese Veränderung vorgegangen ist, versetzt man die Lösung mit kohlensaurem Natron, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und dampft bis auf ein geringes Volumen ab. Die rückständige Flüssigkeit wird mit Alkohol vermischt und der dadurch entstehende Niederschlag abfiltrirt. Bei längerem Stehen des Filtrats bildet sich zuweilen nochmals ein Absatz. Dieser wird gleichfalls abfiltrirt und die Flüssigkeit dann durch Abdestilliren des Alkohols zur Krystallisation gebracht.

Der Vorgang hierbei ist dieser: Beim Erhitzen des Gemenges von Cyaneisennatrium mit Schwefel vereinigt sich der letztere sowohl mit

dem Cyannatrium, als mit dem Cyaneisen und giebt damit in Wasser lösliche Verbindungen. Das Eisensulfocyanür hat indess nur wenig Bestand, es zerfällt zum Theil in Schwefeleisen, Schwefelkohlenstoff und Mellan, welches letztere einen Theil schon gebildeten Schwefelcyannatriums zersetzt, wodurch Mellannatrium entsteht. Das nicht zersetzte, und bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit in Auflösung gegangene Eisensulfocyanür wird durch das kohlensaure Natron zerlegt, wobei auf der einen Seite kohlensaures Eisenoxydul, auf der andern eine neue Portion Schwefelcyannatrium entsteht. In der Flüssigkeit kann nun noch etwas überschüssig zugesetztes kohlensaures Natron oder Cyaneisennatrium enthalten seyn, welches der Einwirkung des Schwefels entgangen war. Diese werden durch den Alkohol abgeschieden. Das Mellannatrium, wenn es vorhanden ist, krystallisirt aus der alkoholischen Flüssigkeit später aus; nach der Destillation des Alkohols schiefst endlich das Schwefelcyannatrium an.

Noch einfacher ist die Bereitung des Schwefelcyannatriums, wenn man 1 Aeq. wasserfreies Cyaneisennatrium, 1 Aeq. trockenes kohlensaures Natron und 8 Aeq. Schwefel unter Abschluss der Luft zusammen schmilzt und gelinde glüht. Die geschmolzene Masse wird darnach mit Weingeist ausgezogen und filtrirt. Auf dem Filter bleibt Schwefeleisen und schwefelsaures Natron, das Filtrat liefert Krystalle von reinem Schwefelcyannatrium.

Hierbei entsteht zuerst Schwefelcyannatrium und Schwefelcyaneisen durch Verbindung eines Antheils Schwefel mit den Bestandtheilen des Cyaneisennatriums; ferner bildet sich durch Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und dem kohlensauren Natron Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron, welches letztere beim Glühen in schwefelsaures Natron übergeht; endlich zersetzt das Schwefelnatrium das Eisensulfocyanür, wobei Schwefeleisen und Natriumsulfocyanür entstehen.

Das Natriumsulfocyanür ist ein sehr zerfliefsliches Salz. Es löst sich leicht in Wasser und schiefst aus dieser Lösung, beim Abdampfen unter der Glocke über Schwefelsäure, langsam in rhombischen Tafeln an. Auch in Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus leichter, als aus Wasser. An der Luft erhitzt, zeigt das Schwefelcyannatrium zuweilen ein Erglühen. Mit mäfsig concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es anfangs, unter Absatz gelber Flocken, Blausäure und Schwefelblausäure, darauf schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff und Cyangas; zuletzt bleibt schwefelsaures Natron. *Wp.*

Natriumsulfuret. Schwefelnatrium. Das Natrium verbindet sich mit Schwefel wahrscheinlich in eben so vielen Verhältnissen, wie das Kalium; genauer bekannt ist indess nur das Einfach-Schwefelnatrium oder Monosulfuret, dessen Formel: NaS.

Dieses Monosulfuret lässt sich auf nassem und trockenem Wege darstellen. Im erstern Falle verfährt man folgendermaafsen: eine beliebige Menge Aetznatronlauge wird in zwei gleiche Theile getheilt. In die eine Hälfte leitet man bis zur vollen Sättigung Schwefelwasserstoffgas. Ein Ueberschuss des Gases wird durch Aufkochen der Flüssigkeit in einer Retorte ausgetrieben, durch welche man während dessen Wasserstoffgas leitet. Alsdann fügt man die andere Hälfte der Natronlauge hinzu und concentrirt durch Abdampfen in einer Retorte. Wenn dies

hinlänglich geschehen ist, schiefst das Schwefelnatrium in wasserhaltigen Krystallen an.

Das Natron wird hierbei durch das Schwefelwasserstoffgas zuerst in Schwefelnatrium verwandelt, welches dann noch einmal so viel Schwefelwasserstoff aufnimmt und damit wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium bildet. Kommt die andere Hälfte des Natrons hinzu, so tritt abermals eine Wechselwirkung zwischen diesem und dem Schwefelwasserstoff ein, in Folge dessen Wasser und Schwefelnatrium entstehen.

Auf trockenem Wege erhält man das Einfach-Schwefelnatrium durch Glühen von wasserfreiem schwefelsauren Natron mit Kohle oder indem man Schwefelwasserstoffgas über grobzerstossenes Natronhydrat leitet. Im ersten Falle nimmt die Kohle den Sauerstoff, sowohl der Base, als der Säure hinweg, doch soll, nach Gay-Lussac, stets eine kleine Menge Natron unreducirt bleiben, so dass das Schwefelnatrium etwas mehr als 1 Aeq. Schwefel enthält. Im zweiten Falle bildet sich Wasser unter Wärmeentwickelung, die bis 100° steigt, wodurch das gebildete Wasser nebst dem des Natronhydrats zum Theil verflüchtigt wird.

Das auf nassem Wege bereitete wasserhaltige Schwefelnatrium krystallisirt in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und nach dem Entweichen desselben bleibt Schwefelnatrium als eine weifse Masse zurück. Beim Glühen greift es das Glas an; dabei oxydirt sich etwas Natrium und das übrige Schwefelnatrium verwandelt sich zum Theil in Zweifach-Schwefelnatrium, welches gelblich ist. An der Luft werden die Krystalle des Schwefelnatriums oberflächlich feucht, oxydiren sich aber zugleich so rasch zu unterschwefligsaurem Natron, dass sie nicht völlig zerfliefsen. In Wasser sind sie leicht löslich. Die Auflösung ist farblos, bläut rothes Lackmuspapier und schmeckt alkalisch, zugleich hepatisch. In Alkohol sind die Krystalle zwar auch löslich, doch viel weniger, als in Wasser, so dass eine concentrirte wässerige Lösung, durch Alkohol erst niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss desselben aber wieder aufgelöst wird. Eine wässerige Auflösung des Schwefelnatriums entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff, ohne Abscheidung von Schwefel.

Das durch Glühen von Kohle mit schwefelsaurem Natron bereitete Schwefelnatrium bildet eine fleischrothe, durchscheinende Masse, welche in der Glühhitze flüchtig ist. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich allmälig in schwefelsaures Natron; von Wasser wird es unter Temperaturerhöhung aufgelöst.

Wenn man gleiche Theile trockenes kohlensaures Natron und Schwefel zusammen glüht, so erhält man eine Masse, welche sich, nach Vauquelin, als ein Gemenge von Vierfach-Schwefelnatrium mit schwefelsaurem Natron betrachten lässt. Letzteres bleibt bei der Behandlung mit Alkohol zurück, das Vierfach-Schwefelnatrium aber krystallisirt theils in gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, theils in Würfeln von gleicher Farbe. Die Auflösung dieser Krystalle, sowie aller höheren Schwefelungsstufen des Natriums in Wasser ist gelb. *Wp.*

Natriumsuperoxyd, *Superoxydum s. Hyperoxydum natricum.* Formel: Na_2O_3 oder, nach Millon, NaO_2. Es entsteht, wie die analoge Verbindung des Kaliums, wenn Natrium in einer hinreichenden Menge

trockenen Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium erhitzt wird; desgleichen beim Glühen von Natron oder Natronhydrat, in Berührung mit Luft, oder Sauerstoffgas, oder endlich beim Glühen des salpetersauren Natrons.

Das Natriumsuperoxyd bildet eine schmutzig grünlich-gelbe Masse, welche die Elektricität nicht leitet und schwerer schmelzbar ist, als Natronhydrat oder Kaliumsuperoxyd. Von Wasser und Kohlensäure wird es, unter Entwickelung von Sauerstoff, in Natronhydrat und kohlensaures Natron verwandelt. Kohle und Zinn oxydiren sich beim Erhitzen auf Kosten desselben ohne, Phosphor mit Feuererscheinung. In schwefligsaurem Gase erhitzt, giebt es Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron. *Wp.*

Natriumtelluriet, Tellurnatrium. Das Natrium verhält sich zum Tellur ähnlich wie das Kalium. (Vergl. d. Art. Kaliumtelluriet.) *Wp.*

Natrocalcit s. Gay-Lüssit.

Natrolith oder Natron-Mesotyp ist ein Mesotyp (s. d.) von der Formel $NaO \cdot SiO_3 + Al_2O_3 \cdot SiO_3 + 2\,HO$. *Th. S.*

Natron, Natrum, Natriumoxyd, Soda, ätzendes oder kaustisches Natron, Mineral-Alkali, mineralisches Laugensalz, *Oxydum natricum, Soude.* Formel: NaO. Mischungsgewicht 387,2.

Dieses basische Oxyd des Natriummetalls ist lange mit dem Kali verwechselt worden, bis Duhamel und Marggraf in den Jahren 1736 und 1758 den Unterschied erkannten. Natron und Kali begreift man aber noch heutiges Tages unter dem gemeinschaftlichen Namen der fixen Alkalien, im Gegensatz zu dem flüchtigen Alkali, dem Ammoniak. Laugensalz nennt man das Natron, weil es, gleich dem Kali, durch Auslaugen gewisser Aschen gewonnen wird und endlich mineralisches Laugensalz oder Mineral-Alkali, weil seine Verbindungen mehr im Mineralreiche, als in Vegetabilien vorkommen, im Gegensatz zum Kali, das darum Pflanzenalkali oder vegetabilisches Laugensalz genannt wird.

Im reinen Zustande kommt das Natron nicht in der Natur vor, dagegen sind seine Verbindungen mit Säuren sehr verbreitet. Als kohlensaures Salz findet es sich in vielen Mineralquellen, in den Natronseen von Aegypten und Ungarn, wo es auch häufig aus der Erde wittert. Ebenso bestehen die Efflorescenzen, welche man zuweilen an alten Mauern findet, nicht selten aus kohlensaurem und schwefelsaurem Natron. Ferner ist die Asche der Strand- und See-Gewächse, bekannt unter dem Namen Barilla, Varec oder Kelp, grofsentheils nichts anderes, als kohlensaures Natron. Schwefelsaures Natron ist ein Bestandtheil vieler Mineralquellen, und salpetersaures Natron bildet in Chile ganze Lager. Phosphorsaures Natron kommt in thierischen Flüssigkeiten vor, und Natronsalze mit verschiedenen vegetabilischen Säuren finden sich in Pflanzen. Viele Mineralien enthalten Natron. Es kommt vor im Glauberit, Gay-Lüssit, Kryolith; in Verbindung mit Kieselsäure nebst anderen Basen im Chabasit, Analcim, Natrolith, Thomsonit, Eudialit, Albit, Natron-Spodumen, Labrador, Nephelin, Hauyn, Sodalith, Brewicit, Cancrinit und Achmit. Sehr kleine Mengen desselben findet man im Bolus, Pechstein, Bimsstein, Obsidian, Ittnerit und Pinit; Spuren

von Natronsalzen finden sich in der Steinkohle, in allen Arten Kalksteinen und Dolomit, im Talk, Asbest, Smaragd, Braunstein, Rotheisenstein, Wasserblei und Grauspiefsglanzerz. Borsaures Natron kommt in mehreren asiatischen Seen vor. Dem Vorkommen von Steinsalz, welches vor Entdeckung des Chlors als salzsaures Natron betrachtet wurde, verdankt das Natron den Namen Mineral-Alkali.

Die Reindarstellung des wasserfreien Natrons oder Natriumoxydes geschieht durch Verbrennung von Natrium in trockener Luft, oder in trockenem Sauerstoffgas bei sehr erhöhter Temperatur. In niedrigerer Temperatur würde sich bei einem Ueberschuss des Sauerstoffs Natriumsuperoxyd bilden. Ferner kann man reines Natron gewinnen, indem man Natrium mit Natronhydrat im Verhältniss der Atomgewichte zusammenschmilzt, oder durch Erhitzen von 1 Aeq. Natrium mit 1 Aeq. Wasser, wobei letzteres, unter Wasserstoffentwickelung, zersetzt wird.

Das wasserfreie Natron findet keine Anwendung, wohl aber das Natronhydrat oder Aetznatron, sowie dessen Auflösung in Wasser, die sogenannte kaustische oder Aetz-Natronlauge. Die gebräuchlichste Methode, dieses Hydrat darzustellen, besteht in Folgendem: Eine Auflösung von 3 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natron in mindestens 15 Thln. Wasser wird in einem blanken, eisernen Kessel zum Kochen erhitzt; darauf trägt man mittelst eines eisernen Spatels nach und nach Kalkbrei hinein, dargestellt aus 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. Wasser. Man sorgt dafür, dass das Kochen nicht unterbrochen wird, und rührt nach jedem Zusatz gut um.

Hierbei verbindet sich der Kalk mit der Kohlensäure des kohlensauren Natrons und bildet damit einen unlöslichen Niederschlag, während das Natron in dem Wasser als kaustisches Natron aufgelöst bleibt. Diese Zersetzung findet jedoch nur bei gehöriger Verdünnung der Auflösung statt. Concentrirte Lösungen von kohlensaurem Natron werden eben so wenig kaustisch, wie die von kohlensaurem Kali. Ob nun alles kohlensaure Natron in Aetznatron übergegangen sey, erkennt man daran, dass eine kleine abfiltrirte Probe der Lauge beim Eingiefsen in verdünnte Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Noch genauer ist die Probe mit Kalkwasser: bei völliger Kausticirung wird dieses nämlich von der Lauge nicht getrübt. Zeigt sich bei diesen Proben die letztere nicht kohlensäurefrei, so muss noch mehr Kalkbrei hinzugesetzt werden. Dies wird aber nur dann vorkommen, wenn man entweder sehr unreinen Kalk angewendet oder denselben nicht gehörig gelöscht und zu rasch zugesetzt hat. Im letzteren Falle hüllt der sich bildende kohlensaure Kalk leicht etwas Kalkhydrat ein und hindert dadurch dessen Einwirkung auf das kohlensaure Natron. Wenn die Lauge völlig kaustisch ist, so entfernt man das Gefäfs vom Feuer, versieht es, um die Anziehung von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, mit einem gut schliefsenden Deckel und stellt es zum Abkühlen und Absetzen des Kalkniederschlags bei Seite. Nach einigen Stunden zieht man die klare Flüssigkeit mittelst eines Glashebers in gut verschliefsbare Glasgefäfse ab und lässt sie hierin nochmals absetzen, wenn etwa etwas kohlensaurer Kalk mit übergerissen wäre. Der Rückstand im Kessel wird noch ein- oder zweimal mit neuen Portionen Wasser erhitzt, um alles Natron daraus zu gewinnen und die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit gleichfalls abgezogen. Alle in den Glasgefäfsen völlig klar gewordenen Laugen bringt man endlich in dem mittlerweile wieder ge-

reinigten Kessel, oder besser noch in einem Silberkessel, auf ein starkes Feuer und lässt sie darin einkochen. Je rascher dies Kochen stattfindet, desto besser wird das Wiederanziehen von Kohlensäure vermieden. Soll dieses gänzlich verhindert werden, so muss das Einkochen in silbernen Destillationsgefäſsen vorgenommen werden. Gläserne oder porcellanene Gefäſse können nicht in Anwendung kommen, weil das Aetznatron Kieselsäure und Thonerde daraus auflöst. Wenn das Hydrat so weit abgedampft ist, dass es ölartig flieſst und sich zu verflüchtigen anfängt, so giesst man es auf eine blanke Platte oder in Formen und bringt es nach dem Erkalten in Gläser mit luftdicht schlieſsenden Stöpseln.

Man kann zwar Aetznatronlauge auch in der Kälte darstellen, indem man eine Auflösung von kohlensaurem Natron mit Kalkbrei in gut verschlossenen Gefäſsen häufig schüttelt und dann absetzen lässt; diese Bereitung ist aber nicht vortheilhaft, weil die Kausticirung nur langsam erfolgt und der sehr voluminöse Kalkniederschlag viel Lauge eingeschlossen hält.

Eine andere Methode, Aetznatron darzustellen, ist folgende: Schwefelsaures Natron wird in concentrirtem Barytwasser aufgelöst, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Chlorbaryum, welches mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, einen Niederschlag giebt. Es bildet sich hierbei unlöslicher schwefelsaurer Baryt, indem das schwefelsaure Natron seine Schwefelsäure an den Baryt abtritt und sich selber in Aetznatron verwandelt. Der durch die Probe angedeutete Ueberschuss von schwefelsaurem Natron in der Lauge kann durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt werden. Oder man kocht dieselbe bis zur Syrupsdicke ein und mischt sie dann mit Alkohol, welcher Aetznatron auflöst und schwefelsaures Natron abscheidet. Die alkoholische Auflösung wird abgegossen und durch Kochen in offenen Gefäſsen, oder besser im silbernen Destillationsapparate, gröſstentheils vom Alkohol befreit, dann in einer silbernen Schale vollends abgedampft. Die dabei als Zersetzungsproduct des Alkohols sich erzeugende harzartige Substanz nimmt man von der Oberfläche ab.

Endlich erhält man auch Aetznatron durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mit reinem Aetzkali. 1000 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Natron erfordern zu ihrer Zersetzung 254 Thle. geschmolzenes Aetzkali. Das dabei sich bildende, schwerlösliche schwefelsaure Kali krystallisirt aus der gehörig abgedampften Flüssigkeit gröſstentheils heraus; den noch in der Lauge befindlichen Rest desselben scheidet man nach gehöriger Concentration mit Alkohol ab und verfährt überhaupt wie oben.

Das wasserfreie Natron bildet eine graue Masse von muschligem Bruch, welche in der Rothglühhitze schmilzt und nur schwierig sich verflüchtigen lässt. Es leitet die Elektricität nicht. Sein specif. Gewicht ist = 2,805. Organische Substanzen werden davon zerstört; doch wirkt es weniger ätzend als Kali. In Wasser löst es sich mit bedeutender Wärmeentwickelung auf, beim Abdampfen der Auflösung erhält man aber statt des Natrons Natronhydrat, welches, nachdem es geschmolzen worden ist, aus 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser besteht. Durch Erbitzen lässt sich das Hydratwasser vom Natron nicht wieder trennen, sondern nur durch Verbindung des letztern mit einer Säure, z. B. Kieselsäure oder Borsäure, womit man das Hydrat erhitzt.

Das Natronhydrat bildet eine weiſse, undurchsichtige, spröde

Masse von faserigem Bruch. In eisernen Gefäfsen dargestellt, ist es mehr oder minder graugrün gefärbt und hinterlässt beim Auflösen in Wasser, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Eisenoxyd. Der Sauerstoff rührt wahrscheinlich von etwas Eisensäure her, die sich beim Schmelzen gebildet hatte. Das specif. Gewicht des Natronhydrats ist = 2,00. Beim Erhitzen schmilzt es vor dem Rothglühen, in der Rothglühhitze selber verflüchtigt es sich, schwerer jedoch als Kalihydrat. In Wasser und Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen. Eine concentrirte wässerige Lösung setzt bei starker Kälte vierseitige Tafeln ab, die sich bei Erhöhung der Temperatur wieder auflösen. Ihr Wassergehalt ist nicht bekannt. An der Luft zieht das Natronhydrat Wasser und Kohlensäure an und geht zuletzt ganz in kohlensaures Natron über. Es wird dabei zuerst feucht, dann aber wieder trocken, weil kohlensaures Natron ein verwitterndes Salz ist.

Die Auflösung des Natronhydrats in Wasser oder die Aetznatronlauge ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche sich jedoch leicht durch organische Substanzen, durch Staub und dergleichen gelb, selbst braun färbt. In diesem Falle entwickelt sie beim Erwärmen einen eigenthümlichen Geruch, den sogenannten Laugengeruch. Ihr specif. Gewicht ist höher als das des Wassers, so auch ihr Siedepunkt. Im sehr concentrirten Zustande hat sie eine ölartige Consistenz. In den nächstfolgenden Tabellen ist der Gehalt der Natronlauge an Natronhydrat bei einem gewissen specifischen Gewicht angegeben (nach Tünnermann).

Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.	Specif. Gew.	Proc.
1,4285	30,220	1,3198	22,363	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,0414	3,022
1,3586	25,885	1,2708	18,132	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,0040	0,302

Man prüft die Natronlauge auf einen möglichen Gehalt an Kalkerde, wenn nämlich bei der Bereitung zu viel von dieser hinzugefügt worden ist, durch tropfenweisen Zusatz von kohlensaurem Natron, wodurch der Kalk gefällt wird. Ein Gehalt an Kohlensäure verräth sich durch Aufbrausen beim Zusatz einer Säure oder durch eine Trübung, wenn Kalkwasser zugegossen wird. Schwefelsäure entdeckt man durch Barytwasser oder nach Uebersättigung der Lauge mit Salzsäure durch Chlorbaryum. Kieselsäure verräth sich beim Neutralisiren der Lauge mittelst einer Säure durch Abscheidung weifser Flocken. Weil die Natronlauge aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht und die Korksubstanz leicht auflöst, so muss sie in Gläsern aufbewahrt werden, deren Glasstöpsel genau schliefsen. Im concentrirten Zustande greift sie aber

auch das Glas an, besonders an mattgeschliffenen Stellen, und kittet dadurch öfters die Stöpsel so fest in die Mündungen der Gläser, dass man jene ohne diese zu beschädigen nicht herausbringen kann. Es ist darum gut, die Stöpsel mit ein wenig Talg einzureiben oder lieber jedesmal die Lauge, wenn man ihrer bedarf, mit einer Pipette aus dem Glase zu nehmen.

Hinsichtlich seiner Verwandtschaften steht das Natron nur dem Kali nach und scheidet demnach alle Basen, aufser diesem, aus ihren Verbindungen ab. Natronlauge auf die Haut gebracht, macht sie schlüpfrig und löst dieselbe, wenn sie concentrirt ist, zuletzt ganz auf. Ueberhaupt werden eine Menge organischer Substanzen durch das Natron zerstört, und hierauf beruht seine Anwendung (als Aetzlauge, kohlensaures Natron oder Seife) zum Waschen. Trockenes Natronhydrat, mit oxydirbaren Substanzen zusammengeschmolzen, wirkt als kräftiges Oxydationsmittel, indem das Hydratwasser desselben unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt wird und das gebildete Oxyd mit dem Natron zusammentritt. Aus stickstoffhaltigen Substanzen entwickelt sich bei der Behandlung mit Natronhydrat Ammoniak. *Wp.*

Natronalaun s. Alaun.

Natronhydrat s. d. Art. Natron.

Natronlauge s. d. Art. Natron.

Natronsalpeter s. Salpetersaures Natron.

Natronsalze. Das Natrium bildet mit Sauerstoff nur ein basisches Oxyd, bekannt unter dem Namen Natrum oder Natron. Das Monosulfür des Natriums, sowie die entsprechenden Verbindungen desselben mit Selen und Tellur, sind gleichfalls Basen, welche sich mit den Sulfiden, Seleniden und Telluriden zu Salzen verbinden. Wenn man die wenig beständigen Verbindungen des Natriums mit 2 und 3 Aequivalenten Brom und Jod nicht in Betracht zieht, so bildet das Natrium mit den Salzbildern nur solche Salze, in welchen 1 Aeq. Natrium mit 1 Aeq. des Salzbilders verbunden ist. Nächst dem Kalium und Kali haben Natrium und Natron die stärkste Verwandtschaft zu den elektronegativen Stoffen und werden daher öfters statt jener angewendet, um diese von anderen Körpern zu trennen.

Die Natronsalze sind gröfstentheils farblos, ausgenommen die, deren elektronegativer Bestandtheil an sich entweder gefärbt ist, oder überhaupt gefärbte Salze giebt, z. B. chromsaures Natron, Ferrocyannatrium. Sie sind ferner im Wasser meistens auflöslich und leicht krystallisirbar. Manche derselben nehmen eine grofse Menge Krystallwasser auf und verlieren einen Theil desselben bei geringer Erwärmung, indem sie zerfallen. Bei raschem Erhitzen zergehen sie zum Theil erst in dem Krystallwasser, und schmelzen dann nach der Verdampfung desselben. Sie sind zwar meistens feuerbeständig, einige aber verlieren, wenigstens zum Theil, im Glühen ihre Säuren, z. B. zweifach kohlensaures Natron; die Haloïdsalze sind alle flüchtig. Wie die Kalisalze reagiren mehrere Natronverbindungen in ihrer Auflösung alkalisch, besonders solche mit schwacher Säure, z. B. kohlensaures Natron.

Zur Erkennung des Natrons, wenn es sich als Base oder Salz in Auflösung befindet, giebt es nur wenige Mittel, man schliefst fast nur

aus dem Mangel anderweitiger Reactionen auf seine Gegenwart. Weder mit Platinchlorid, noch mit Ueberchlorsäure, weder mit Weinsteinsäure, noch mit Pikrinsalpetersäure geben die Natronsalze einen Niederschlag; dadurch unterscheiden sie sich wesentlich von den Kalisalzen. Charakteristisch ist die Fällung der Natronsalze durch metaantimonsaures Kali. Sie findet, nach Wackenroder, noch bei tausendfacher Verdünnung statt und wird durch Umrühren beschleunigt. Der Niederschlag ist krystallinisch. Baryt-, Strontian- und Kalk-, Talk- und Thonerdesalze werden indessen auch von metaantimonsaurem Kali gefällt, weshalb man sich daher erst von deren Abwesenheit überzeugt haben muss, ehe man auf Natron schliefsen darf. Die Natronverbindungen werden ferner durch die gelbe Färbung erkannt, welche sie der äufseren Löthrohrflamme ertheilen, wenn man die Spitze der inneren Flamme auf einen Platindraht richtet, an welchen eine Kugel derselben angeschmolzen ist. Diese Reaction der Natronsalze zeigt sich selbst noch bei einer beträchtlichen Beimengung eines Kalisalzes. Einige Natronsalze, z. B. Chlornatrium, färben auch schon die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe stark gelb, wenn man sie auf den Docht derselben streut.

Wp.

Natronseife s. Seife.

Natronspodumen. Mit diesem Namen belegte Berzelius eine von ihm entdeckte und analysirte Feldspathart, aus einem Granite der Stockholmer Gegend. Später hat man dieselbe als eine sehr weit verbreitete Feldspathspecies erkannt und ihr den — jetzt allgemein gebräuchlichen — passenderen Namen Oligoklas (s. d.) gegeben. *Th. S.*

Natronweinstein s. Weinsaures Natron-Kali.

Neapelgelb wird eine (meist orange) gelbe, sehr haltbare Oel- und Schmelzfarbe genannt, welche hauptsächlich aus antimonsaurem Bleioxyd besteht, je nach der Bereitung aber auch zum Theil wohl Antimonoxyd enthält, oder statt Bleioxyd etwas Zinkoxyd; neben diesen Hauptbestandtheilen sind in der Farbe Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, kohlensaurer Kalk, kohlensaures Bleioxyd u. s. w. zuweilen als Verunreinigungen oder unwesentliche Bestandtheile enthalten.

Die Vorschriften zur Darstellung dieser Farbe sind sehr zahlreich.

Nach älteren Vorschriften wird eine Legirung von (1 Thl.) Blei mit ($^1/_2$ — $1^1/_2$ Thln.) Antimon calcinirt; die Oxyde werden mit Zusätzen von wenig ($^1/_{12}$ — $^1/_8$ Thl.) Weinstein, ($^1/_{16}$ — $^1/_8$ Thl.) Kochsalz, ($^1/_{12}$ Thl.) Alaun oder ($^1/_{24}$ Thl.) Salmiak gemengt und in mäfsiger Rothglühhitze in offenen Gefäfsen gebrannt. — Oder man glüht ein Gemenge von 1 Thl. Bleiweifs mit 3 Thln. *Antimonium diaphoreticum*, 1 Thl. Salmiak und 1 Thl. Alaun oder Pottasche. Die Masse wird bei mäfsiger Rothglühhitze calcinirt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt.

Manche der hierbei gebräuchlichen Zusätze sind unnöthig, theils auch irrationell, so der Zusatz von Salmiak oder Weinstein u. dergl.

Ein vorzügliches Neapelgelb wird erhalten, wenn man 1 Thl. gepulverten, eisenfreien Brechweinstein (weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali) mit 2 Thln. gepulvertem salpetersauren Bleioxyd und 4 Thln. Kochsalz mengt, und das Gemenge dann zwei Stunden in einem hessischen Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze erhält, so dass es schmilzt, aber

nicht über die Schmelzhitze hinaus erhitzt wird. Die geglühte Masse bringt man nach dem Erkalten in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt, während Kochsalz sich löst. War die Masse zu stark erhitzt, so ist sie hart, zerfällt nicht in Wasser, und ist selbst schwer zu mahlen, daher muss man eine zu starke Hitze vermeiden (Brunner).

Das nach dieser Vorschrift erhaltene Neapelgelb zeigt, je nach dem angewendeten Hitzgrade, eine verschiedene Farbennüance; wurde das Gemenge nicht über den Schmelzgrad erhitzt, so ist das Product orangefarben; wurde es stärker erhitzt, so ist die Farbe mehr citronengelb, selbst in's Schwefelgelb gehend, so dass durch die Hitze sehr verschiedene Farbennüancirungen erhalten werden können.

Ein wohlfeileres Neapelgelb wird erhalten, wenn man 2 Thle. reine, gepulverte Antimon-Bleilegirung, aus gleichen Theilen Antimon und Blei (oder 2 Thle. alter gepulverter Buchdruckerlettern) mit 3 Thln. Salpeter und 6 Thln. Kochsalz in einem Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze zusammenschmilzt, und die Masse wie die vorige behandelt (Brunner).

Auch durch Calciniren eines innigen Gemenges von 1 Thl. *Antimonium diaphoreticum* mit 2 Thln. Mennige wird Neapelgelb erhalten (Mérimée).

Das Neapelgelb wird theils für Oelfarben, namentlich auch als Schmelzfarbe auf Email und Porcellan angewendet. Die Farbennüance hängt zum Theil von der Bereitung ab; für Schmelzfarben kann man das Neapelgelb, um es heller zu machen, mit Bleiglas zusammenschmelzen.

Die mit Antimon dargestellten Schmelzfarben zeigen sich nach dem Einbrennen auf Porcellan unter dem Mikroskop nicht als eine homogene Masse, sondern als ein Gemenge eines farblosen (Blei-) Glases mit einem gelben, durchscheinenden Körper (antimonsaurem Bleioxyd) (Wächter).

Es löst sich weder in verdünnten Säuren noch in alkalischen Laugen; vor dem Löthrohr lässt sich leicht Blei und Antimon darin nachweisen.
Fe.

Nectar nennt man den süfsen Saft, welcher sich in den Honiggefäfsen oder Nectarien verschiedener Blüthen ansammelt. Nach Braconnot[1]) ist er wesentlich eine Auflösung von Rohr- und Schleim-Zucker. Buchner fand in dem Nectar verschiedener Agavearten viel unkrystallisirbaren Zucker, etwas Gyps und ein faulig riechendes Princip.
Wp.

Nelkencamphor s. d. Art. Eugenin.

Nelkenöl ist ein flüchtiges Oel, welches, nach Ettling, folgende Zusammensetzung hat: 74,6 Proc. Kohlenstoff, 8,1 Proc. Wasserstoff, 17,2 Proc. Sauerstoff. Es wird durch Destillation der sogenannten Gewürznelken, d. h. der unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus L.*, mit Wasser gewonnen. Die Ausbeute variirt von 15 bis 21 Proc., je nach der verschiedenen Güte der zur Destillation verwandten Nelken, von denen wenigstens vier verschiedene Sorten im Handel vorkommen. Das Oel geht schwierig über, es sind daher wiederholte Destillationen nöthig, um die ganze in den Nelken enthaltene

[1]) Journ. de Chem. méd. 1843, XIX, S. 13.

aus dem Mangel anderweitiger Reactionen auf seine Gegenwart. Weder mit Platinchlorid, noch mit Ueberchlorsäure, weder mit Weinsteinsäure, noch mit Pikrinsalpetersäure geben die Natronsalze einen Niederschlag; dadurch unterscheiden sie sich wesentlich von den Kalisalzen. Charakteristisch ist die Fällung der Natronsalze durch metaantimonsaures Kali. Sie findet, nach Wackenroder, noch bei tausendfacher Verdünnung statt und wird durch Umrühren beschleunigt. Der Niederschlag ist krystallinisch. Baryt-, Strontian- und Kalk-, Talk- und Thonerdesalze werden indessen auch von metaantimonsaurem Kali gefällt, weshalb man sich daher erst von deren Abwesenheit überzeugt haben muss, ehe man auf Natron schliefsen darf. Die Natronverbindungen werden ferner durch die gelbe Färbung erkannt, welche sie der äufseren Löthrohrflamme ertheilen, wenn man die Spitze der inneren Flamme auf einen Platindraht richtet, an welchen eine Kugel derselben angeschmolzen ist. Diese Reaction der Natronsalze zeigt sich selbst noch bei einer beträchtlichen Beimengung eines Kalisalzes. Einige Natronsalze, z. B. Chlornatrium, färben auch schon die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe stark gelb, wenn man sie auf den Docht derselben streut.

Wp.

Natronseife s. Seife.

Natronspodumen. Mit diesem Namen belegte Berzelius eine von ihm entdeckte und analysirte Feldspathart, aus einem Granite der Stockholmer Gegend. Später hat man dieselbe als eine sehr weit verbreitete Feldspathspecies erkannt und ihr den — jetzt allgemein gebräuchlichen — passenderen Namen Oligoklas (s. d.) gegeben. *Th. S.*

Natronweinstein s. Weinsaures Natron-Kali.

Neapelgelb wird eine (meist orange) gelbe, sehr haltbare Oel- und Schmelzfarbe genannt, welche hauptsächlich aus antimonsaurem Bleioxyd besteht, je nach der Bereitung aber auch zum Theil wohl Antimonoxyd enthält, oder statt Bleioxyd etwas Zinkoxyd; neben diesen Hauptbestandtheilen sind in der Farbe Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, kohlensaurer Kalk, kohlensaures Bleioxyd u. s. w. zuweilen als Verunreinigungen oder unwesentliche Bestandtheile enthalten.

Die Vorschriften zur Darstellung dieser Farbe sind sehr zahlreich.

Nach älteren Vorschriften wird eine Legirung von (1 Thl.) Blei mit ($^1/_2$ — $1^1/_2$ Thln.) Antimon calcinirt; die Oxyde werden mit Zusätzen von wenig ($^1/_{12}$ — $^1/_8$ Thl.) Weinstein, ($^1/_{16}$ — $^1/_8$ Thl.) Kochsalz, ($^1/_{12}$ Thl.) Alaun oder ($^1/_{24}$ Thl.) Salmiak gemengt und in mäfsiger Rothglühhitze in offenen Gefäfsen gebrannt. — Oder man glüht ein Gemenge von 1 Thl. Bleiweifs mit 3 Thln. *Antimonium diaphoreticum*, 1 Thl. Salmiak und 1 Thl. Alaun oder Pottasche. Die Masse wird bei mäfsiger Rothglühhitze calcinirt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt.

Manche der hierbei gebräuchlichen Zusätze sind unnöthig, theils auch irrationell, so der Zusatz von Salmiak oder Weinstein u. dergl.

Ein vorzügliches Neapelgelb wird erhalten, wenn man 1 Thl. gepulverten, eisenfreien Brechweinstein (weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali) mit 2 Thln. gepulvertem salpetersauren Bleioxyd und 4 Thln. Kochsalz mengt, und das Gemenge dann zwei Stunden in einem hessischen Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze erhält, so dass es schmilzt, aber

nicht über die Schmelzhitze hinaus erhitzt wird. Die geglühte Masse bringt man nach dem Erkalten in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt, während Kochsalz sich löst. War die Masse zu stark erhitzt, so ist sie hart, zerfällt nicht in Wasser, und ist selbst schwer zu mahlen, daher muss man eine zu starke Hitze vermeiden (Brunner).

Das nach dieser Vorschrift erhaltene Neapelgelb zeigt, je nach dem angewendeten Hitzgrade, eine verschiedene Farbennüance; wurde das Gemenge nicht über den Schmelzgrad erhitzt, so ist das Product orangefarben; wurde es stärker erhitzt, so ist die Farbe mehr citronengelb, selbst in's Schwefelgelb gehend, so dass durch die Hitze sehr verschiedene Farbennüancirungen erhalten werden können.

Ein wohlfeileres Neapelgelb wird erhalten, wenn man 2 Thle. reine, gepulverte Antimon-Bleilegirung, aus gleichen Theilen Antimon und Blei (oder 2 Thle. alter gepulverter Buchdruckerlettern) mit 3 Thln. Salpeter und 6 Thln. Kochsalz in einem Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze zusammenschmilzt, und die Masse wie die vorige behandelt (Brunner).

Auch durch Calciniren eines innigen Gemenges von 1 Thl. *Antimonium diaphoreticum* mit 2 Thln. Mennige wird Neapelgelb erhalten (Mérimée).

Das Neapelgelb wird theils für Oelfarben, namentlich auch als Schmelzfarbe auf Email und Porcellan angewendet. Die Farbennüance hängt zum Theil von der Bereitung ab; für Schmelzfarben kann man das Neapelgelb, um es heller zu machen, mit Bleiglas zusammenschmelzen.

Die mit Antimon dargestellten Schmelzfarben zeigen sich nach dem Einbrennen auf Porcellan unter dem Mikroskop nicht als eine homogene Masse, sondern als ein Gemenge eines farblosen (Blei-) Glases mit einem gelben, durchscheinenden Körper (antimonsaurem Bleioxyd) (Wächter).

Es löst sich weder in verdünnten Säuren noch in alkalischen Laugen; vor dem Löthrohr lässt sich leicht Blei und Antimon darin nachweisen.

Fe.

Nectar nennt man den süfsen Saft, welcher sich in den Honiggefäfsen oder Nectarien verschiedener Blüthen ansammelt. Nach Braconnot[1]) ist er wesentlich eine Auflösung von Rohr- und Schleim-Zucker. Buchner fand in dem Nectar verschiedener Agavearten viel unkrystallisirbaren Zucker, etwas Gyps und ein faulig riechendes Princip.

Wp.

Nelkencamphor s. d. Art. Eugenin.

Nelkenöl ist ein flüchtiges Oel, welches, nach Ettling, folgende Zusammensetzung hat: 74,6 Proc. Kohlenstoff, 8,1 Proc. Wasserstoff, 17,2 Proc. Sauerstoff. Es wird durch Destillation der sogenannten Gewürznelken, d. h. der unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus L.*, mit Wasser gewonnen. Die Ausbeute variirt von 15 bis 21 Proc., je nach der verschiedenen Güte der zur Destillation verwandten Nelken, von denen wenigstens vier verschiedene Sorten im Handel vorkommen. Das Oel geht schwierig über, es sind daher wiederholte Destillationen nöthig, um die ganze in den Nelken enthaltene

[1]) Journ. de Chem. méd. 1843, XIX, S. 13.

Menge desselben zu gewinnen. Man hat hin und wieder bei der Destillation des Oels Kochsalz zugesetzt, doch ist dies zur Vermehrung der Ausbeute ohne Nutzen.

Das Nelkenöl ist farblos oder gelblich, etwas dickflüssig; es hat einen durchdringenden Geruch nach Gewürznelken und schmeckt brennend gewürzhaft. Specif. Gewicht desselben = 1,061. In Alkohol, Aether, auch in concentrirter Essigsäure ist es löslich. Selbst bei — 20° erstarrt es nicht. Es absorbirt Chlor unter Bildung von Salzsäure, und verharzt sich dabei. Mit Salpetersäure erhitzt, wird es roth und giebt zuletzt Oxalsäure. Schwefelsäure, vorsichtig zugesetzt, scheidet daraus ein purpurfarbenes Harz ab.

Aus der Einwirkung von Alkalien auf Nelkenöl ergiebt sich, dass es aus zwei verschiedenen Oelen besteht. Mischt man nämlich dasselbe mit seinem gleichen Volum starker Kalilauge, so erstarrt es zu einer butterartigen Masse, aus der sich durch Zusatz von Wasser und gelindes Erwärmen ein Oel abscheidet, von dem man durch Destillation des Gemenges noch mehr erhält. Durch eine Rectification lässt sich dasselbe von Wasser befreien.

Dieses Oel ist, nach Ettling[1]), sauerstofffrei und hat die Zusammensetzung des Terpentinöls = $C_5 H_4$. Das specif. Gewicht desselben ist bei + 8° = 0,918. Es bricht das Licht stark, siedet bei + 143° und erleidet keine weitere Veränderung, weder durch Alkalien, noch durch Kalium. Von trockenem Salzsäuregas absorbirt es eine grofse Menge, ohne jedoch eine krystallisirbare Verbindung zu bilden.

Der Rückstand in der Retorte enthält den andern Bestandtheil des Nelkenöls, die sogenannte Nelkensäure[2]), an Kali gebunden. Bei Destillation desselben mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure geht die Nelkensäure als ein klares, farbloses Oel über, aus dessen Analyse Ettling und Böckmann die empirische Formel: $C_{24} H_{15} O_5$ berechnen. Es lässt sich aber auch eine zweite Formel daraus entwickeln, nämlich: $C_{20} H_{12} O_4$.

Die Nelkensäure hat ein specif. Gewicht = 1,079; sie riecht stark nach Nelken, schmeckt scharf gewürzhaft, brennend und siedet bei + 243°; Lackmus wird deutlich davon geröthet. Sie bildet mit Baryt und Kali krystallinische, neutrale Salze, welche durch Auflösung in Wasser und Abdampfen alkalisch werden. Ammoniakgas wird zwar von der Nelkensäure absorbirt, doch nicht bis zur vollen Sättigung. Beim Schmelzen der letztern Verbindung entwickelt sich eine gewisse Menge Ammoniak und es bleibt ein saures Salz zurück.

Das durch Vermischen von Barytwasser mit Nelkensäure erhaltene Salz enthält nahe an 83 Proc. Säure. Behandelt man dasselbe mit Weingeist und dampft die Lösung ab, so krystallisirt ein anderes Salz, worin nur 68 Proc. Säure enthalten sind. Mit Bleioxyd giebt die Nelkensäure ein basisches Salz, worin 37,39 Proc. Säure.

Dumas giebt an, dass Gewürznelken, welche, um Caryophyllin auszuziehen, vorher mit Alkohol behandelt sind, ein flüchtiges Oel liefern, das nur aus Nelkensäure besteht. Er fand jedoch sowohl die Zusammensetzung, als sonstige Eigenschaften seiner Nelkensäure verschieden von dem, was Ettling und Böckmann darüber angeben. Jene

1) Annal. d. Pharm. IX, S. 68.

2) Annal. d. Pharm. IX, S. 68. Ebendas. XXVII, S. 151.

entspricht nämlich, nach ihm, der Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$, oder, nach einer andern Berechnung, der Formel $C_{20}H_{13}O_5$. Nach dieser letzteren wäre sie also um 1 Aeq. Wasser mehr von Ettling's Nelkensäure verschieden. Ihre Dampfdichte ist = 6,07, ihr Siedepunkt liegt bei + 150° bis + 153°. Sie geht bei der Destillation farblos über, wird aber an der Luft wieder gelb. Bei jedesmaligem Destilliren hinterlässt sie einen geringen, gefärbten Rückstand; dies findet jedoch nicht statt, wenn der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist. Mit Kali verbindet sich diese Nelkensäure zu einem aus Alkohol krystallisirbaren Salze, worin 12 Proc. Kali enthalten sind.

Böckmann leitet die Abweichung von dem Umstande ab, dass durch die vorgängige Behandlung der Nelken mit Alkohol Nelkensäureäther gebildet sey, der sich bei der darauf folgenden Destillation dem Oele beigemischt habe.

Drückt man den sauerstofffreien Bestandtheil des Nelkenöls durch die Formel $C_{20}H_{16}$ aus, so lässt sich die Entstehung der Ettlingschen Nelkensäure = $C_{20}H_{24}O_4$ durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff entwickeln, welche in dem sauerstofffreien Oele 8 Aeq. Wasserstoff vertreten würden. *Wp.*

Nelkensäure s. d. Art. Nelkenöl.

Nemalit. Ein von Thomson so benanntes Mineral, aus dem Serpentin von Hoboken in New-Jersey, soll nach demselben bestehen aus 12,568 Kieselerde, 51,721 Talkerde, 5,874 Eisenoxyd und 29,666 Wasser (99,829). Es bildet grünlich oder gelblich weiſse Massen von zartfaseriger Zusammensetzung, Seideglanz und einem specif. Gewicht = 2,4. Aus der angeführten Analyse ergiebt sich, wenn man das Eisenoxyd als Oxydul in Rechnung bringt, die Formel $3MgO . SiO_3 + 6(MgO . 2HO)$. Nach Nuttal ist jedoch der Nemalit kein Silicat, sondern ein Carbonat, welche Behauptung neuerlich durch eine Analyse Connel's [1]) bestätigt wurde. Connel fand: 10,00 Kohlensäure, 57,86 Talkerde, 2,84 Eisenoxydul, 27,96 Wasser und 0,80 Kieselerde (99,46), nahe entsprechend der Formel $6MgO . CO_2 + 6HO$. Ob Thomson ein mit faserigem Serpentin gemengtes Mineral analysirt hat, oder ob dasselbe wirklich eine von dem Nemalit Connel's verschiedene Species bildet, muss dahingestellt bleiben. *Th. S.*

Neolith (von νέος, neu, und λίϑος, Stein, in Bezug auf die neue — jugendliche — Bildung dieses Minerals) wurde zuerst ein bei Arendal in Norwegen vorkommendes, und sich dort noch gegenwärtig bildendes Silicat [2]) genannt. Später hat es sich ergeben, dass derartige Bildungen auch an anderen, wahrscheinlich an sehr vielen Orten vorkommen [3]), und dass mit der Benennung Neolith eine zahlreiche Gruppe neuer Silicat-Gebilde umfasst werden kann. Von den bis jetzt näher untersuchten Neolithen wurde Folgendes ermittelt.

Neolith von Arendal. Es findet sich hiervon eine lichtgrüne und eine dunkelgrüne Art, welche folgende Zusammensetzung haben:

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 234.
[2]) Th. Scheerer, in Ann. der Physik, Bd. 71, S. 285.
[3]) Derselbe, l. c. Bd. 84, S. 373.

	I.	II.
Kieselerde	52,28	47,35
Thonerde	7,33	10,27
Talkerde	31,24	24,73
Eisenoxydul	3,79	7,92
Manganoxydul . . .	0,89	2,64
Kalkerde	0,28	—
Wasser	4,04	6,28
	99,85	99,19

entsprechend den Sauerstoff-Proportionen

$$\dddot{Si} \quad \dddot{Al} \quad \dot{R} \quad \dot{H}$$

$$(I.) = 27{,}15 : 3{,}42 : 13{,}62 : 3{,}59$$

$$(II.) = 24{,}58 : 4{,}80 : 12{,}24 : 5{,}58$$

welche sich annähernd durch die einfacheren Verhältnisse

$$(I.) = 8 : 1 : 4 : 1$$

$$(II.) = 10 : 2 : 5 : 2$$

gleichbedeutend mit

$$(I.) = 27{,}00 : 3{,}38 : 13{,}50 : 3{,}38$$

$$(II.) = 25{,}00 : 5{,}00 : 12{,}50 : 5{,}00$$

ausdrücken lassen; und woraus die Formeln

$$(I.) = 3\,(3\,RO\,.\,2\,SiO_3) + (3\,RO\,.\,SiO_3 + Al_2\,O_3\,.\,SiO_2 + 3\,HO)$$

$$(II.) = 4\,(3\,RO\,.\,2\,SiO_3) + (3\,RO\,.\,SiO_3 + Al_2\,O_3\,.\,SiO_3 + 3\,HO)$$

resultiren. — Dieser Neolith kommt theils deutlich krystallinisch vor, theils in Massen, deren (verworren) krystallinische Structur sich erst unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte zu erkennen giebt. In jenem ersten Zustande bildet er zarte Blättchen und asbestartige Fasern, welche theils fächer-, theils büschel- oder sternförmig von einem Centrum auslaufen, theils parallel aneinander gefügt sind; eine Art des Vorkommens, welche zum Theil an das des Wawellit erinnert. Härte ungefähr die des Talkes; Farbe grün in verschiedenen Nüancen von lichtgrün bis dunkelgrün Specif. Gewicht = 2,77. — Findet sich in der Aslak-Grube bei Arendal, woselbst er seine Entstehung der Auslaugung einer augitreichen Gesteinschicht — einer Art von Augitporphyr — durch mit Kohlensäure geschwängertes Wasser unter hohem Druck verdankt. Als Ueberzug und Kruste (mitunter von mehr als 1 Zoll Dicke) auf den, meist aus Syenit bestehenden Grubenwänden, auf in der Grube liegenden losen Steinen, sowie in Sprüngen und Klüften des Gesteins vorkommend. Jenes ausgelaugte Augitgestein befindet sich in einem völlig zersetzten Zustande, in Folge dessen es, der trockenen Luft ausgesetzt, zu leicht zerdrückbaren Brocken und zu Pulver zerfällt.

Neolith von Eisenach. Die Zusammensetzung desselben ergab sich durch drei Analysen wie folgt:

	III.	IV.	V.	
Kieselerde . . .	51,16	51,35	51,44	
Thonerde . . .	9,61	9,02	8,79	
Talkerde . . .	29,65	30,19	31,11	
Kalkerde . . .	1,91	1,93	2,00	
Eisenoxydul . .	0,82	0,79	0,88	($Fe_2\,O_3$)
Wasser	6,50	6,50	6,50	
	99,65	99,78	100,72	

entsprechend den Sauerstoff-Proportionen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
(III.) =	26,56 :	4,49 :	12,59 :	5,78
(IV.) =	26,66 :	4,21 :	12,80 :	5,78
(V.) =	26,71 :	4,40 :	13,02 :	5,78
im Mittel =	26,64 :	4,37 :	12,80 :	5,78

welche einige Annäherung an das einfachere Verhältniss

(III., IV., V.,) = 6 : 1 : 3 : 1

zeigen, und woraus die Formel (III., IV., V.) = $2(3\,RO\,.\,2SiO_3) + (3RO\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3 + 3HO)$ resultirt, welche symmetrische Verhältnisse mit den für die Arendaler Neolithe entwickelten Formeln blicken lässt. — Der Eisenacher Neolith bildet eine theils gelblich, theils grünlich weifse Masse, mehr oder weniger, meist nur schwach, durchscheinend, im Ganzen vom Aussehen eines Specksteins oder Steinmarks. Unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte betrachtet, lässt sie eine verworren krystallinische Structur erkennen. — Füllt Blasenräume in einem zersetzten Basalte der Stoppelskuppe bei Eisenach aus. Allem Anscheine nach haben eindringende, wahrscheinlich mit Kohlensäure geschwängerte Wässer diese Zersetzung bewirkt und den Neolith gebildet. Ob dies Tagewässer oder Quellen waren, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls aber war der durch seine zahlreichen Blasenräume poröse Basalt vorzugsweise der Wasserdurchsickerung zugänglich, und bot der Neolithbildung die günstigsten Verhältnisse dar [1]).

Neolith von Freiberg. Nach einer Untersuchung von Kersten [2]) besteht dieses neolithartige Mineral aus:

	VI.
Kieselerde	18,98
Manganoxyd . .	25,01
Eisenoxyd	22,90
Wasser	33,00
	99,89

entsprechend der Sauerstoffproportion: (VI.) = $\dddot{Si}$ 10,38 : $\dddot{Mn},\dddot{Fe}$ 14,43 : $\dot{H}$ 29,33, welche sich dem einfacheren Verhältnisse (VI.) = 2 : 3 : 6 nähert, und in dieser Gestalt zur Formel (VI.) = $3R_2O_3\,.\,2SiO_3 + 18HO$ führt. — Dieser eigenthümliche Neolith setzt sich in den tieferen Theilen der Grube Himmelfahrt bei Freiberg aus dem Grubenwasser als eine Incrustation auf den Gneus ab, deren sternförmig strahliges Gefüge an den Neolith von Arendal erinnert.

Sowohl die Entstehungsart als die Zusammensetzung der hier beschriebenen Mineralien lässt vermuthen, dass dieselben basisches Wasser enthalten, und dass ihre chemische Constitution daher am richtigsten nach den Gesetzen des polymeren Isormorphismus betrachtet werden dürfte. Thun wir letzteres [3]), so ergeben sich folgende Sauerstoff-Proportionen:

[1]) Annal. der Physik, Bd. 84, S. 374.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 1.

[3]) Wird nämlich $3HO = (HO) = (RO)$ gesetzt, und $3R_2O_3 = 2SiO_3 = [SiO_3]$, oder, mit anderen Worten, wird $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffs des Wassers zu RO, und $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffs von R_2O_3 zu SiO_3 addirt.

$$
\begin{array}{rcccl}
 & [SiO_3] & & (RO) & \\
(I.) = & 29,43 & : & 14,82 & = 2 : 1 \\
(II.) = & 27,78 & : & 14,10 & = 2 : 1 \\
(III.) = & 29,56 & : & 14,51 & = 2 : 1 \\
(IV.) = & 29,47 & : & 14,73 & = 2 : 1 \\
(V.) = & 29,64 & : & 14,94 & = 2 : 1 \\
(VI.) = & 20,00 & : & 9,78 & = 2 : 1
\end{array}
$$

Sämmtliche diese Neolithe erhalten also die einfache Formel

$$3 (RO) . 2 [SiO_3],$$

d. h. sie sind alle als Augite zu betrachten, in welchen mehr oder weniger Kieselerde durch Thonerde (Eisenoxyd, Manganoxyd), die Kalkerde durch Talkerde, und mehr oder weniger der letzteren durch Wasser ersetzt ist. Diese Ansicht gewinnt durch die oben erwähnte Entstehungsart der Neolithe von Arendal und Eisenach — Auslaugungs-Producte aus augitischen Gesteinen (Augitporphyr und Basalt) — eine erhöhte Wahrscheinlichkeit. Ueber das Nähere der Bildungsweise des Neolithes von Freiberg, welcher basisches Wasser als alleinige Base enthält, ist nichts bekannt.

Andere Neolithe und neolithartige Gebilde kommen an vielen Orten vor; so z. B. in der basaltreichen Gegend von Böhmisch Kamnitz bei Tetschen, wo ein dem Eisenacher Minerale vollkommen ähnlicher Neolith Blasenräume im Basalt ausfüllt, und sich hier nicht selten über den inkrustirenden Zeolithen abgelagert hat; ferner am Gickelsberg bei Hohnstein; in einem augitführenden Mandelstein-Porphyr der Zwickauer Gegend. Neolithe von dem Aussehen des Arendaler finden sich in mehreren Freiberger Gruben, unter anderen auf der Grube Romanus. — Jede Neolithbildung setzt, aufser dem Vorhandenseyn talkerdereicher Gesteine und dem Eindringen von Wasser, wahrscheinlich auch eine Schwängerung dieses Wassers mit Kohlensäure — wodurch dessen Auflösungs-Vermögen bedeutend erhöht wird — voraus. In Folge einer Verdunstung dieser Kohlensäure bildet sich der Neolith-Absatz. *Th. S.*

Neossin, von νεοττιά oder νεοσσιά, Vogelnest [1]), nennt Mulder einen eigenthümlichen Stoff, der die Hauptmasse der essbaren indianischen Vogelnester ausmacht. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{22} H_{17} N_4 O_4$.

Das Neossin wird in Wasser blos gallertartig und löst sich nur wenig darin auf. Auch in Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich. Concentrirte Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak.

Aufser dem Neossin enthalten die indianischen Vogelnester etwas Fett, das Kalisalz einer organischen Säure, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Chlormagnesium, phosphorsaure Kalk- und Talkerde und Spuren von kohlensaurem Kalk und Natron. *Wp.*

Nephelin s. Eläoith.

Nephrit (νεφρός, die Nieren, wegen der in älterer Zeit ihm zugeschriebenen specifischen Heilkraft), auch Beilstein (von seiner Anwendung zu Beilen und beilähnlichen Werkzeugen bei einigen wilden Völkerschaften) genannt, ist ein aus China, Aegypten, Amerika und von

[1]) Natur en Scheck Arch. 1838, p. 172. — Journ. für prakt. Chem. XVII, S. 59.

der australischen Insel Tavai-Punama (daher Punama-Stein) zu uns gekommenes Mineral, über dessen Fundort-Verhältnisse nichts Näheres bekannt ist. Damour, Schafhäutl und Rammelsberg haben bei der Analyse verschiedener Nephrite folgende Resultate erhalten:

	1.	2.	3.
Kieselerde	58,88	58,02	54,68
Thonerde	1,56	—	—
Talkerde	22,39	27,19	26,01
Kalkerde	12,15	11,82	16,06
Eisenoxydul	—	1,12	2,15
Eisenoxyd	2,81	—	—
Manganoxyd	0,83	—	1,39 MnO
Kali	0,80	—	—
Wasser	0,27	—	—
	99,69	98,15	100,97

(1.) Zu einem Schmucke verarbeiteter Nephrit; (2.) weifser Nephrit aus dem Orient; (3.) Nephrit aus der Türkei. Der Wassergehalt in diesen Nephriten wurde schwerlich richtig bestimmt. Die neuesten Nephrit-Analysen [1]) haben folgende Verhältnisse der Bestandtheile ergeben:

	4.	5.	6.
Kieselerde	57,49	57,28	57,10
Thonerde	0,67	0,68	0,72
Talkerde	25,86	25,91	23,29
Kalkerde	12,01	12,39	13,48
Eisenoxydul	1,34	1,37	3,39
Wasser	2,55	2,55	2,50
	99,92	100,18	100,48

(4.) und (5.) Neolith aus der Türkei; (6.) soganannter Punamastein. Die diesen Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind:

	SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
(4.) =	29,85 :	0,31 :	14,07 :	2,27
(5.) =	29,74 :	0,32 :	14,21 :	2,27
(6.) =	29,65 :	0,34 :	13,92 :	2,22
im Mittel =	29,75 :	0,32 :	14,07 :	2,25

Betrachtet man dieselben im Sinne der älteren Theorie, und sucht dem Wasser seine Stelle als Hydratwasser anzuweisen, so führt dies zu keiner Formel, welche Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen kann. Im Sinne der Theorie des polymeren Isomorphismus dagegen wandeln sich jene Sauerstoff-Proportionen um in:

	$[SiO_3]$	(RO)
(4.) =	30,06 :	14,83
(5.) =	29,95 :	14,96
(6.) =	29,87 :	14,66
im Mittel =	29,96 :	14,82 = 2 : 1

und entsprechen mithin dem Ausdrucke: $(RO)^3 . [SiO_3]^2$ d. h. der Augitformel. Die oben gedachte Schwierigkeit der genauen Wasserbestimmung bei den Nephriten geht aus nachstehendem Versuche hervor. 5,0225 Grm. des bei 300° C. vollständig getrockneten und zu-

[1]) Th. Scheerer in Annal. der Physik, Bd. 84, S. 379.

vor gepulverten Nephrites aus der Türkei verloren durch eine halbstündige Rothglühhitze nur 0,004 Grm., durch darauf folgendes halbstündiges Gelbglühen über dem Plattner'schen Spiritus Gebläse aber noch 0,1155 Gramme. Der ganze Glühverlust beträgt demnach 0,1195 Grm., wozu noch 0,0075 Grm. für Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd kommen, was im Ganzen 0,1270 Grm. = 2,53 Proc. Wasser ausmacht. — Man sehe ferner den Artikel Talk.

Der Nephrit bildet, wie sich unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte zu erkennen giebt, eine krystallinische Masse von verworrener Structur. Er hat ungefähr die Härte des Feldspaths, ist äufserst schwer zersprengbar, durchscheinend an den Kanten; fettglänzend, schimmernd bis matt auf dem Bruche. Specif. Gewicht = 2,9 — 3,02. Grünlich weifs bis dunkler grün in verschiedenen Nüancen. Wird nicht von erhitzter Salzsäure zersetzt.

Kastner [1]) hat ein Mineral, unter dem Namen Nephrit analysirt, welches aber, wegen seines gänzlichen Mangels an Kalkerde offenbar zu den Talken (s. d.) gehört. Es besteht, nach ihm, aus 50,50 Kieselerde, 10,00 Thonerde, 5,50 Eisenoxyd, 0,05 Chromoxyd, 31,00 Talkerde und 2,75 Wasser, entsprechend der Formel $(RO)^3 . [SiO_3]^2$, in welcher RO hauptsächlich aus Talkerde besteht. *Th. S.*

Neroliöl, Pomeranzenblüthöl, *Oleum neroli s. naphae, Oleum florum aurantiorum*, ist ein ätherisches Oel, welches aus den frischen oder eingesalzenen Blüthen des Pomeranzen- oder Orangen-Baumes durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Eben dargestellt, ist es ganz farblos, am Lichte nimmt es aber sehr rasch eine mehr oder weniger gelbe Farbe an. Dasselbe riecht sehr angenehm und ist leichter als Wasser. Nach Soubeiran enthalten die Pomeranzenblüthen zwei Oele, von denen das eine am angenehmsten riecht und sich bei der Destillation grösstentheils in dem mit übergehenden Wasser auflöst, während das andere darin kaum löslich ist und demnach die Hauptmasse des käuflichen Neroliöls ausmacht. Ersteres lässt sich aus dem Wasser abscheiden, wenn man dasselbe mit Aether schüttelt und die ätherische Flüssigkeit bei einer + 30° nicht übersteigenden Temperatur destillirt. Es wird von Schwefelsäure geröthet. An dieser Reaction kann man, nach Le Roy, das durch Destillation gewonnene Pomeranzenblüthwasser von demjenigen unterscheiden, welches durch Schütteln von käuflichem Neroliöl mit Wasser bereitet worden ist.

Nach Boullay und Plisson kann man durch Lösung des Neroliöls in möglichst wenig Alkohol von 90 Proc. aus demselben ein Stearopten abscheiden, welches davon etwa 1 Proc. ausmacht. Es hat weder Farbe noch Geruch, schmilzt bei + 50°, ohne beim Erstarren krystallinisch zu werden. Specif. Gewicht = 0,913. In Wasser ist es unlöslich, in Aether löst es sich leicht und wird aus dieser Auflösung durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten derselben krystallisirt es. Auch in Terpentinöl ist das Stearopten löslich, in Alkohol aber nur dann, wenn derselbe wasserfrei und siedendheifs angewendet wird. Säuren haben keine Wirkung darauf. Es besteht, nach Henry und Plisson, in 100 Theilen aus: 83,76 Proc. Kohlenstoff, 15,09 Proc. Wasserstoff, 1,15 Proc. Sauerstoff.

[1]) Gehlen's Journal II, S. 459.

Der Sauerstoffgehalt ist wahrscheinlich unwesentlich, und dann würde dieses Stearopten dem aus den Rosen entsprechen.

Landerer beobachtete die freiwillige Absonderung eines Stearoptens aus Neroliöl in harten, scharf schmeckenden Rhomben vom Geruch des Oels. Dieses Stearopten war in Alkohol und Aether, auch in Salpetersäure leicht löslich; Wasser schied aus der letzteren Lösung einen wachsartigen Körper ab. Essigsäure löste dasselbe nur in der Wärme.

Das Neroliöl wird nicht selten verfälscht, namentlich mit dem sogenannten *Huile des petites graines*, welches aus den unreifen Pomeranzen bereitet wird und viel weniger angenehm riecht. Unter dem Namen *Ol. neroli bigara* kommt das aus den Früchten von *Citrus bigara* bereitete Oel im Handel vor. *Wp.*

Neublau oder Waschblau, zum Theil **Sächsisches Blau**, weil es 1744 vom Bergrath Barth zu Grofsenhayn in Sachsen zuerst dargestellt wurde. Unter diesem Namen kommen kleine, blaue Täfelchen in den Handel, welche aus Indigocarmin (indigblauschwefelsaurem Kali), mit etwas Stärke versetzt, geformt sind; sie dienen namentlich zum Färben von Stärkekleister für Haushaltungen (Wäsche), zum Bläuen von Papier, als Malerfarbe u. s. w.

In neuerer Zeit enthält das Neublau neben Indigocarmin oft einen Zusatz von Berlinerblau; es wird dann so dargestellt, dass die Lösung von Indigolösung in Schwefelsäure mit Pottasche oder Kreide gesättigt, und dann mit frisch gefälltem Berlinerblau und Stärke zusammengeknetet wird. Dieses Neublau ist wohlfeiler, als das reine, es ist auch als Farbe in den meisten Fällen so gut brauchbar, wie das vorige, zum Färben von Papier, als Malerfarbe u. dergl., nur zum Bläuen von weifsen Geweben ist es unzweckmäfsig, weil das Berlinerblau sich darauf festsetzt, und dann durch Seife, unter Abscheidung von Eisenoxyd, zerlegt wird, wodurch das Gewebe einen gelblichen Schein erhält. Solches unreines Neublau muss, um es für weifse Gewebe zu brauchen, in kaltem Wasser zerrieben werden, wo dann beim Stehen das Berlinerblau sich absetzt, während beim Kochen mit Wasser der gebildete Kleister das Berlinerblau suspendirt halten würde. *Fe.*

Neugelb. Unter diesem Namen kommt eine Malerfarbe vor, die feingemahlenes Bleioxyd oder Massikot ist (vergl. Bd. I, S. 323). *Fe.*

Neugrün. Eine Art des „Schweinfurter Grüns“ wird so bezeichnet (s. diesen Artikel Bd. II, S. 703). *Fe.*

Neumann's Gebläse s. Löthrohrgebläse.

Neurolein, Nervenöl, ist ein Gemenge von Olein, Oleophosphorsäure, Cerebrinsäure und Cholesterin, vergl. Cerebrol.

Neurolith (von νεῦρον, Sehne, und λίϑος, Stein, in Bezug auf seine faserige Structur) hat Thomson ein von ihm analysirtes, bei Stamstrad in Unter-Canada vorkommendes Mineral genannt. Es besteht aus 73,00 Kieselerde, 17,35 Thonerde, 3,25 Kalkerde, 1,50 Talkerde, 0,40 Eisenoxyd und 4,30 Wasser. Berzelius stellte hiernach die Formel auf: $3RO . 4SiO_3 + 5(Al_2O_3 . 4SiO_3) + 6HO$, welche

sich zwar dem analytischen Resultate anschmiegt, aber ein höchst unwahrscheinliches Gefüge hat. Die Formel enthält ein Atom-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 24 : 5 : 3 : 6$, für welches man, ohne sich erheblich von dem analytischen Resultate zu entfernen, auch $25 : 5 : 3 : 6$ setzen kann. Wird nun das Wasser als basisches in Rechnung gebracht, also $3HO$ mit RO polymer-isomorph gesetzt, so verändert sich dieses Verhältniss zu $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 25 : 5 : 5 = 5 : 1 : 1$ und entspricht in dieser Gestalt der Formel: $(RO) . 2SiO_3 + Al_2O_3 . 3SiO_3$, d. h. der Neurolith besteht aus 1 Atom doppelt-kieselsaurem (RO) und 1 Atom einfach-kieselsaurer Thonerde. $(RO) = CaO, MgO, (HO)$. Er hat folglich ein Formel-Schema, welches sich von dem des gewöhnlichen Feldspaths (Orthoklas und Albit) nur dadurch unterscheidet, dass das erste Glied derselben eine doppelt-kieselsaure Verbindung ist. — Ein anderes Beispiel einer sehr hoch silicirten Verbindung giebt das in neuerer Zeit von Breithaupt entdeckte, und von ihm Kastor genannte Mineral ab, welches nach Plattner's Untersuchung als $LiO . 3SiO_3 + 2(Al_2O_3 . 3SiO_3)$ betrachtet werden kann. Die Ansicht einiger Chemiker, nach welcher die Kieselerde nicht $= SiO_3$, sondern $= SiO_2$ ist, findet in diesen kieselerdereichen Mineralien einen harten Widerstand. *Th. S.*

Neusilber, Argentan, *Packfong* (d. i. Weifskupfer), *maillechort, melchior, german silver*, bisweilen auch fälschlich *Tutenay* (d. i. Zink) genannt, ist eine Legirung aus Kupfer, Zink und Nickel, welche eine weifse Farbe besitzt. Schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts fertigte man aus den Schlacken der Suhler Hütten im Henneberg'schen, nach Keferstein's und Müller's Angaben, zu Gewehrgarnituren, Sporen und dergl. ein sogenanntes Weifskupfer, dessen Nickelgehalt allerdings erst 1823 nachgewiesen wurde. Es soll auf 11 Thle. Kupfer und $7,\frac{3}{4}$ Thle, Zink 1 Thl. Nickel enthalten, nach Frick. Schon 1776 untersuchte Engström ein chinesisches Gefäfs aus einem weifsen Metall mit dem Namen Packfong bezeichnet, worin 8 Thle. Kupfer, $8\frac{3}{4}$ Thle. Zink und 3 Thle. Nickel gefunden wurden. 1821 erhielt Fyfe ein Silber ähnlich aussehendes Gefäfs aus China, dessen Legirung aus 4 Thln. Kupfer, $2\frac{1}{2}$ Thln. Zink, 3 Thln. Nickel und $\frac{1}{4}$ Thl. Eisen bestand. 1826 brachte Geitner in Scheeberg die unter dem Namen Neusilber vielfach verwendete Nickellegirung als Argentan in den Handel.

In Berlin und England werden gewöhnlich folgende Sorten gefertigt:

	Kupfer	Nickel	Zink	
Prima	52	22	26	in Berlin.
Secunda	59	11	30	in Berlin.
Tertia	63	6	31	in Berlin.
Ordinär	8	2	$3\frac{1}{2}$	in England [1]).
Weifs	8	3	$3\frac{1}{2}$	in England [1]).
Electrum	8	4	$3\frac{1}{2}$	in England [1]).
Strengflüssig	8	6	$3\frac{1}{2}$	in England [1]).
Tutenay	8	3	$6\frac{1}{2}$	in England [1]).

Man ist in England der Ansicht, dass Kupfer und Zink stets in dem

[1]) Jähkel, Dingler's polyt. Journal, Bd. 92, S. 339.

Verhältniss von 8 : 3 stehen soll; den mehr zugesetzten $^1/_2$ Thl. Zink rechnet man als gewöhnlichen Verlust durch den Abbrand.

Beträgt das Nickel nur $^1/_4$ des Kupfers, so fällt die Legirung ziemlich gelb aus, enthält das Gemisch auf 4 Thle. Kupfer 3 Thle. Nickel, so ist es zwar aufserordentlich schön von Farbe, aber so strengflüssig und so hart, dass es die Gränze der Verarbeitbarkeit erreicht.

Loyet[1]) untersuchte 3 Neusilbersorten, aus denen in Birmigham Tischgeräthe gefertigt werden (Nr. 1, 2 u. 3.), Elsner[2]) eine Probe (Nr. 4), die sehr elastisch war und zu Blanchets verarbeitet wird, Meurer[3]) eine (Nr. 5) andere, unter dem Namen Chinasilber erhaltene, sehr kupferreiche, mit Silber auf galvanischem Wege belegte Verbindung. Schubarth fand einen neusilbernen Löffel (Nr. 6) von der unten angegebenen Zusammensetzung. Ferner dürften hier zu erwähnen seyn die in der Schweiz zu den neuen Scheidemünzen verwendeten Legirungen nach dem Gesetz vom 7. Mai 1850, von Nickel, Kupfer, Zink und Silber, Nr. 7 zu den 20 Centimes oder Rappenstücken, Nr. 8 zu den 10 Centimes Stücken, Nr. 9 zu den 5 Centimes Stücken; die Farbe dieser Legirungen ist unansehnlich und gelblich.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr 5.	Nr. 6	Nr. 7.	Nr. 8.	Nr. 9.
Kupfer	63,34	62,40	62,63	57,4	65,24	50,00	50	55	60
Zink	17,01	22,15	26,05	25,0	19,52	31,25	25	25	25
Nickel	19,13	15,05	10,85	13,0	13,00	18,75	10	10	10
Silber	—	—	—	—	2,05	—	15	10	5
Eisen	—	—	—	3,0	0,12	—	—	—	—

Die ältere Angabe, dass eine nickelhaltige Silberlegirung auf der Capelle von Knochenasche nicht, wie andere Silberlegirungen, mit Blei abgetrieben und dass kein reines Silberkorn erhalten werden könne, ist irrig. Alles Nickel geht mit dem Blei in die Capelle und es bleibt ein reines Silberkorn darauf zurück, wenn man das Blei vor dem Zusatz der Legirung recht stark erhitzt hat, so dass ein vollständiges Einschmelzen rasch stattfindet. Enthalten die Legirungen viel Zink, so bleibt allerdings leicht Schlacke auf der Capelle und man ist dann eines richtigen Resultates nicht sicher. Dasselbe findet aber immer statt, wenn eine Silberlegirung viel Zink oder Zinn enthält. Durch Aufstreuen von etwas fein gepulverter Glätte auf das mit dem Blei zusammengeschmolzene, lebhaft in der Muffel treibende Metallgemisch gelingt es gewöhnlich, die Einsaugung der genannten Oxyde in die Capelle zu vermitteln. Sichere und schärfere Resultate erhält man übrigens, wie immer, durch die Fällung des Silbers als Chlorsilber mit einer titrirten Kochsalzlösung, nach Gay-Lussac's Probirverfahren.

Um die Neusilber genannte Legirung darzustellen, schmilzt man am besten vorläufig das Zink mit seiner halben Gewichtsmenge Kupfer und giefst es in dünne, leicht zerbrechliche Platten. Den Rest des Kupfers setzt man in Granalien mit dem Nickel in Schwammform gemengt, unter einer Decke von Steinkohlenpulver mit etwas Talg in einem anderen Tiegel vor dem Gebläse ein. Sobald das Gemenge geschmolzen ist, rührt man mit einem eisernen Stabe tüchtig um, wobei darauf zu achten ist, dass man das Eisen nicht zu lange in der Legirung verweilen

[1]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 103, S. 234.

[2]) Dingler, polyt. Journ. Bd. 103, S. 154. — [3]) Ebendaselbst.

lässt, weil es, sobald es weifsglühend geworden ist, sich in derselben auflöst und sie verunreinigt. Eine Probe der Kohlendecke muss man abschöpfen, um zu sehen, ob sich kein Nickelschwamm mehr darin eingemengt befindet, was leicht geschieht. Durch fleifsiges Rühren der recht stark erhitzten, aber gut mit Kohlen bedeckt erhaltenen Legirung kann der Nickelschwamm jederzeit zur Auflösung gebracht werden. Nun erst setzt man in kleinen Stücken das Messing zu.

Oekonomischer in Bezug auf den Brennmaterialverbrauch und den Zinkabbrand soll es seyn, wenn man alles Nickel mit $7\frac{1}{2}$ Thln. Kupfer- und $\frac{1}{2}$ Thl. Zinkgranalien in den Tiegel bringt, nach dem Schmelzen dieses Gemisches, $1\frac{1}{2}$ Thle. eines Messings (aus 1 Thl. Zink und $\frac{1}{2}$ Thl. Kupfer bestehend) in kleinen Stücken zusetzt und dann noch 2 Thle. Zink allmälig in Stückchen hineinwirft. Fügt man alles Zink auf einmal zu, so läuft man Gefahr, dass durch zu schnelle Entwickelung der Zinkdämpfe eine Explosion entstehe.

Es ist schwierig, aus dem Argentan Platten von genügender Reinheit zu giefsen, um fehlerfreie Bleche daraus zu erhalten. Deshalb giefst man die geschmolzene Legirung zuerst in Stangen, reinigt diese von allen äufserlich anhangenden fremden Stoffen und schmilzt sie unter einer Decke von Steinkohlenpulver und Talg wieder ein. Um sich zu überzeugen, ob die Legirung lauter geschmolzen sey, schöpft man mit einem kleinen Schmelztiegel, den man mit der Zange bis auf den Boden des Tiegels voll schmelzenden Argentans führt, zwei Proben aus, giefst die eine in eine eiserne, die andere in eine aus Porphyr gefertigte Gussform. Diese werden vorher sehr stark erwärmt und mit Rufs bestrichen, den man mit reinem Terpentinöl zur Consistenz einer dünnen Oelfarbe angerührt hat. Letzteres verdampft natürlich vollkommen auf den heifsen Gussformen, deren Höhlung 2 Zoll lang, 1 Zoll breit, $\frac{1}{4}$ Zoll tief ist.

Zeigen die gegossenen Proben beim Zerbrechen in ihrem Inneren noch Blasenräume, so ist die Legirung nicht lauter, sie enthält noch Oxyd. Um dies wegzuschaffen, wird folgendermafsen verfahren: Ein Thl. Pech mit 8 Thln. Rufs vermischt, wird fest in ein thörnernes, an einem Ende geschlossenes Rohr (von circa $\frac{1}{2}$ Zoll Weite) eingestampft, dieses mit dem offenen Ende durch die schmelzende Legirung hindurch, auf den Boden des Tiegels geführt, mit dem oberen Ende aber durch den mit einem Loche versehenen Tiegeldeckel gesteckt, damit es seine Stellung beibehalte, bis keine Gase mehr daraus durch die Legirung aufsteigen. Man entfernt nun das Rohr, nimmt den Tiegel aus dem Feuer, bedeckt die Legirung mit frischem Steinkohlenpulver und rührt bis zum Erstarren, worauf man nochmals schmilzt. Man giefst wieder Probebarren in die beiden Gussformen. Sind beide kleine Gussstücke auf dem Bruch blasenfrei, so ist das Metall zum Guss geeignet. Zeigen sie sich nur bei dem aus der Steinform, so ist die Reduction noch nicht ganz vollkommen und muss durch ferneres Schmelzen mit Kohle vollendet werden; sind die Blasen nur bemerkbar bei dem Gussstück aus der eisernen Form, so hat die Legirung Kohle aufgenommen und muss diese durch Schmelzen bei erhöhter Temperatur, nach Entfernung der Kohlendecke, oxydirt werden. Letzterer Fehler soll bei Anwendung sehr guten, völlig gaaren Kupfers nicht leicht vorkommen.

Das zum Guss bereitete Metall giefst man in eiserne, mit Rufs überzogene, gut angewärmte Giefsflaschen, welche aus zwei glatt gehobel-

ten gusseisernen Platten gebildet werden, die in etwa $^1/_2$zölligem Abstande von einander gehalten werden durch an dem Rande auf drei Seiten zwischengelegte Schienen, und 9 Zoll lang, 6 Zoll breit, 1 Zoll dick sind. An ihrer Seite wird ein aus zwei mit einer Nuthe versehenen Steinplatten gebildeter Trichter, der das schmelzende Metall unten in die aufrecht stehende eiserne Giefsflasche hineinleitet, befestigt. Auf diese Weise steigt das Metall beim Giefsen in der Form von unten nach oben auf und bleibt blasenfrei, was schlecht gelingt, wenn man es von oben in die Form zu giefsen versucht. Das Metall soll vor dem Guss so heifs seyn, dass es eben nicht in wallender Bewegung sich befindet. Die Gussstücke werden zum Walzen und Strecken weicher, wenn man sie ausglüht und ablöscht.

Zur Löthung pflegt man eine Composition aus 5 Thln. des ordinären Argentans mit 4 Thln. Zink anzuwenden. Das Loth soll sich schwer zerstofsen lassen und einen matten, etwas faserigen Bruch zeigen. Ist es glasglänzend und spröde, so rührt dies von zu grofsem Zinkgehalt her; lässt es sich nicht stofsen, so muss mehr Zink zugesetzt werden.

In der Farbe gleicht gutes Argentan zwölflöthigem Silber, so dass auch auf dem Steine die Farbe kaum zu unterscheiden ist. Befeuchtet man aber den Strich mit Salpetersäure, so wird er rascher gelöst, als der von Silber, und auf Zusatz von Kochsalzlösung erfolgt keine Trübung. Falls das Argentan versilbert war, könnte man sich täuschen, aber bei einiger Uebung wird die geringe Menge des gebildeten Chlorsilbers der Aufmerksamkeit nicht entgehen. Legirungen mit Silber, wie die schweizer Münzen, können leicht irre führen.

Das specif. Gewicht pflegt 8,5 zu seyn, bei gewalztem noch etwas höher. Zusatz von Eisen und Mangan machen die Legirung viel weifser, aber sehr hart.

Schubarth fand, dass ein Löffel von Argentan, welches auf 5 Thle. Kupfer, 3 Thle. Zink und nicht ganz 2 Thle. Nickel enthielt, durch Essig nicht mehr angegriffen wurde, als ein aus 12 löthigem Silber gefertigter, während Messing 7—8mal so stark aufgelöst wurde.

Die unter dem Namen *China Silver* im Handel befindlichen, grofsentheils in Birmigham gefertigten Tafelgeräthe u. s. w. sind auf galvanischem Wege, unter Anwendung von Cyankalium und einer grofsen magnetoelektrischen Rotationsmaschine, stark versilbert, theilweise auch vergoldet. Man muss durch einen schwächeren Strom längere Zeit Silber auf das Neusilber niederschlagen, als bei Kupfer erforderlich ist, weil dünne Versilberungen nicht schön auf Neusilber erhalten werden und für Vergoldungen pflegt man erst einen starken Silberüberzug niederzuschlagen, ehe man vergoldet. *V.*

Neutralisiren heifst die Operation, bei welcher man durch Zusatz einer Säure zu einer Base, oder umgekehrt, die eigenthümlichen Reactionen, welche jede für sich auf die Reagenspapiere zeigen, aufzuheben sucht. Eine vollständige Neutralisation ist indess nicht immer möglich, indem schwache Säuren, z. B. Kohlensäure, die alkalische Reaction mancher Basen, wie der Alkalien, nicht aufzuheben vermögen, während andererseits viele Basen, namentlich die basischen Oxyde der meisten schweren Metalle, mit Säuren Verbindungen hervorbringen, welche Lackmuspapier röthen, wiewohl sie dennoch aus anderen Grün

den neutrale Salze genannt werden (vergl. den Art. Salze, Neutralsalze). *Wp.*

Neutralsalze s. d. Art. Salze.

Niceïnsäure, Nicensäure [1]): $HO . C_{12} H_5 O_3$. Durch Einwirkung von Chlor auf eine stark alkalische Lösung von Benzoësäure stellte St. Evre 1849 eine chlorhaltige Säure dar, die sich, wenn Chlor durch Wasserstoff substituirt wird, als die Essigsäure der Reihe betrachten lässt, deren Aldehyd das Phenyloxydhydrat $HO . C_{12} H_5 O$ ist; diese Säure, die Niceïnsäure, müsste dann $HO . C_{12} H_5 O_3$ seyn, sie ist bis jetzt noch nicht dargestellt. Die einfach gechlorte Niceïnsäure ist: $HO . C_{12} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right. O_3$. Die Chloroniceïnsäure oder Chloronicensäure ist 1849 von St. Evre entdeckt; er hat durch Umwandlung dieser Säure eine Reihe von Producten dargestellt, mit deren Eigenschaften und Verhalten seine Abhandlung uns nur sehr flüchtig und oberflächlich bekannt gemacht hat.

Chloroniceïnsäure, Chloronicensäure: $HO . C_{12} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right. O_3$. Zur Darstellung der Chloroniceïnsäure wird in eine kalte Auflösung von 60 Gramm Benzoësäure mit 200 Gr. Kalihydrat in 300 bis 350 Gr. Wasser mittelst eines recht weiten Rohrs, um das Verstopfen zu verhüten, Chlorgas geleitet: es findet sogleich Zersetzung statt unter Bildung von Kohlensäure, die Flüssigkeit wird gelb, dann grünlich und zuletzt wieder hellgelb, wobei sich ein reichlicher, grauer, krystallinischer Absatz zeigt, der wenig benzoësaures Kali, hauptsächlich chlorsaures Kali und chloroniceïnsaures Kali enthält, während in der Lösung benzoësaures Kali und Chlorkalium ist. Das ausgeschiedene chlorsaure Kali zeigt nicht die gewöhnliche Krystallform, sondern hat sich bei Anwesenheit der anderen organischen Substanzen in langen, harten und zerbrechlichen Säulen abgeschieden.

Die mit Chlor behandelte Masse wird nun, ohne den Niederschlag zu trennen, mit $1/2$ Volum Wasser versetzt, das freie Alkali zuerst mit Kohlensäure, zuletzt mit wenig verdünnter Salzsäure gesättigt, und die Flüssigkeit dann langsam zum Sieden erhitzt; zuerst löst der Krystallbrei sich auf, und es scheidet sich eine ölartige, hellbernsteingelbe Substanz ab, die beim Erkalten hart und spröde wird. Dieser Körper ist Chloroniceïnsäure, mit Benzoësäure verunreinigt; er wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, zuerst wiederholt in Wasser umgeschmolzen, und zuletzt einige Male aus Alkohol, oder aus Alkohol und Aether krystallisirt, um die Benzoësäure davon zu trennen. Die hierbei sich abscheidende Benzoësäure, wie auch die aus der neutralisirten Flüssigkeit abgeschiedene, enthält noch etwas Chloroniceïnsäure, die man rein erhält durch Abwaschen der Benzoësäure, Pressen derselben zwischen Papier und Schmelzen im feuchten Zustande in einer Schale.

Die Chloroniceïnsäure entsteht aus der Benzoësäure, indem diese 2 Aeq. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure, durch den Sauerstoff des Kalis, verliert und indem gleichzeitig 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird:

[1]) St. Evre: Annal. de chim. et phys. [3] XXV, S. 484; Journal für prakt. Chem. XLVI, S. 449; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1849, S. 528; Pharm. Centralblatt 1848, S. 62 und 950.

$$\underbrace{HO \,.\, C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure,}} + 4O + 2Cl = \underbrace{HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_3}_{\text{Chloroniceïnsäure.}} + 2CO_2 + HCl.$$

Die reine Chloronicensäure ist gelblich, bildet mikroskopische Krystalle, vierseitige, nadelförmige Säulen, die zu blumenkohlartigen Massen vereinigt sind; sie riecht besonders in der Wärme stark und durchdringend, schmilzt bei + 150°, und hat, geschmolzen, ein specifisches Gewicht von 1,29, siedet bei + 215°, und destillirt hier unverändert über.

Die Säure wird selbst in der Wärme nicht durch Chlorgas zersetzt; rauchende Schwefelsäure löst sie und bildet eine gepaarte Schwefelsäure (wahrscheinlich Dithionsäure), die ein lösliches Barytsalz giebt. Durch Kaliumamalgam lässt sich ihr das Chlor nicht entziehen. Durch Einwirkung von Salpetersäure, wie beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt, wird die Chloroniceïnsäure zersetzt.

Von den chloroniceïnsauren Salzen ist wenig bekannt.

Das chloroniceïnsaure Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_3$, entsteht durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf die weingeistige Lösung der Säure; nach dem Abwaschen wird es über Bleioxyd rectificirt, um es säurefrei zu erhalten.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,98 specif. Gewicht, siedet bei + 230°. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die weingeistige Lösung des Aethers bildet sich Chloroniceïnamid, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_2 \,.\, NH_2$, welches beim Abdampfen der weingeistigen Lösung in farblosen, fettglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei + 108° schmelzen.

Das chloroniceïnsaure Ammoniak: $NH_4O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_3$, durch Sättigen der in Weingeist gelösten Säure mit Ammoniak dargestellt, krystallisirt in glimmerartigen Blättchen. Das reine Salz lässt sich ohne Zersetzung schmelzen und verflüchtigen (?); am Licht wird es braun und röthet dann Lackmus.

Chloroniceïnsaurer Baryt: $BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_3$, ist ein weifses, krystallinisches Pulver, welches sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist löst, beim Erhitzen wird es zersetzt; es enstehen flüchtige Kohlenwasserstoffe, im Rückstand bleibt Kohle.

Das chloroniceïnsaure Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right. O_3$, schlägt sich, aus einer alkoholischen Lösung gefällt, in weifsen Flocken nieder, welche beim Abwaschen und Austrocknen krystallinisch werden.

Verwandlungen der Chloroniceïnsäure. Es ist hier besonders die Einwirkung der Salpetersäure und des Baryts oder Kalks untersucht. Die Chloroniceïnsäure giebt mit Salpetersäure eine Nitrochloroniceïnsäure: $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\} O_3$, und eine zweite, nicht weiter untersuchte Nitrosäure.

Mit Kalk oder Baryt destillirt, giebt die Chloroniceïnsäure einen chlorhaltigen Kohlenwasserstoff, das Chloronicen, $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$, und einen

chlorfreien, das Paranicen, $C_{20}\,H_{12}$ ($C_{20}\,H_{11}$?). Der Chloronicen giebt, mit Salpetersäure behandelt, eine Nitroverbindung $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}$, die beim Behandeln mit Schwefelammonium in eine Base, Chloronicin, $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$, verwandelt wird. Das Paranicen giebt, ähnlich dem Chloronicen, mit Salpetersäure ein Nitro-Paranicen, $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}$, und daraus durch Schwefelammonium eine Base, das Paranicin, $C_{20}\,H_{13}\,N$.

1) Chloroniceïnsäure und Salpetersäure. Chloroniceïnsäure löst sich in rauchender Salpetersäure leicht auf; es bildet sich Nitrochloroniceïnsäure, deren Hydrat $= HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$; sie ist in Alkohol löslich und krystallisirt in glimmerartigen, breiten, fettglänzenden Schuppen; das nitrochloroniceïnsaure Aethyloxyd,

$$C_4\,H_5\,O\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3,$$

krystallisirt in farblosen, breiten Schuppen.

Aus der salpetersauren Mutterlauge von der Darstellung der Nitrochloroniceïnsäure krystallisirt beim Abdampfen eine andere Nitrosäure in langen, weifsen Nadeln, deren Elementaranalyse zu der Formel: $HO\,.\,C_{10}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ führte [1]).

2) Chloroniceinsäure und Baryt oder Kalk. Wird chloronicensaurer Baryt mit überschüssigem kaustichem Baryt oder Kalk destillirt, so geht zuerst ein flüssiges, bräunlich gefärbtes Oel über; wenn bei gleichbleibender Temperatur sich dieses Product nicht mehr bildet, so kommt bei erhöhter Temperatur ein citronengelber, fester Körper, der sich im Hals der Retorte condensirt, während in der Retorte ein kohliger Rückstand bleibt, der neben kohlensaurem Baryt auch Chlorbaryum enthält, welches sich in der letzten Periode neben dem gelben, festen, chlorfreien Kohlenwasserstoff, dem Paranicen, bildete, während im Anfange der Reaction sich ein chlorhaltiger, flüssiger Kohlenwasserstoff erzeugte, das gechlorte Nicen.

a) Chloronicen.

Um das Chloronicen darzustellen, kann man die rohe, mit Benzoësäure verunreinigte Chloroniceïnsäure nehmen, wie sie ursprünglich aus der alkalischen Lauge, nach Behandeln mit Kohlensäure und Salzsäure, erhalten ist. Das flüssige, mit Baryt erhaltene Destillat enthält dann Benzol, welches im Wasserbade bei + 90° in einem Strom

[1]) Die Bemerkung von St. Evre (a. a. O.), dass die letztere Säure isomer sey mit einer Citronensäure ($HO\,.\,C_5\,H_2\,O_3$ nach Crasso), in welcher 2 Aeq. Wasserstoff, das eine durch Chlor, das andere durch Untersalpetersäure ersetzt sind, ist offenbar ein Irrthum.

von Kohlensäure oder Wasserstoff abdestillirt wird; Chloronicen destillirt erst bei + 290° bis 295°, und im Rückstand bleibt das Paranicen nebst nicht flüchtigen Zersetzungsproducten.

Das Chloronicen ist $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$; das Hydrat der Chloroniceïnsäure ist zerlegt in Chloronicen- und Kohlensäure:

$$HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_3 = C_{10}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\text{ und } 2\ CO_2.$$

Das Chloronicen ist eine schwach bernsteingelbe Flüssigkeit von 1,14 specif. Gewicht bei + 10°; es siedet bei + 292° bis 294°; das specifische Gewicht des Dampfes ist 7,2 bis 7,5; bei einer Verdichtung auf 2 Volumen berechnet es sich zu 6,9. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmälig braun; bei höherer Temperatur, mit der Luft in Berührung, zersetzt es sich noch schneller, daher muss es in einer sauerstofffreien Atmosphäre destillirt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt heftig aus Chloronicen ein; wird die Lösung nach dem Verdunsten in Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Verdampfen zuerst ein harzartiger Körper ab, später krystallisirt Nitrochloronicen, $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\\NO_4\end{matrix}\right\}$; durch Umkrystallisiren gereinigt, wird es in hellgelben, seideartigen Nadeln erhalten; es ist in Weingeist und Aether löslich.

Chlornicin.

Sättigt man eine weingeistige Lösung von Nitrochloronicen zuerst mit Ammoniakgas, dann mit Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit zuerst braun, dann hyacinthroth; hat sich nach einigen Stunden kein Niederschlag gebildet, so leitet man nochmals Ammoniakgas und dann Schwefelwasserstoff in die Lösung, kocht diese siedend ein, und behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure; die erhaltene goldgelbe Lösung enthält eine Chlorwasserstoffverbindung eines gechlorten Alkaloids des Chloronicins: $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$; die diesem entsprechende chlorfreie Base $C_{10}H_7N$ müsste Nicotin, oder demselben isomer seyn, daher scheint der Name gewählt.

Das Chloronicin ($C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.N$), entsteht ähnlich aus dem Nitrochloronicen ($C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.NO_4$), wie das Naphtalidin ($C_{20}H_9N$) aus dem Naphtylnitrür ($C_{20}H_7NO_4$), durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

Das Chloronicin ($C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.N$) wird aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Ammoniak in braunen Flocken erhalten, die im luftleeren Raum im Dunkeln getrocknet werden müssen. Die Base ist nur schwierig in reinem Wasser löslich, die Lösung reagirt nicht alkalisch; sie zersetzt sich aber bald und reagirt dann ammoniakalisch. Das Chloronicin löst sich in Alkohol und in Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt es als braunes Oel zurück, welches in Salzsäure ge-

löst und mit Ammoniak gefällt, einen Niederschlag giebt, der in seinen physikalischen Eigenschaften dem Paranicin ähnlich ist.

Chlorwasserstoffsaures Chloronicin: $C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HCl$, krystallisirt in hellgelben, zarten Prismen, die gewöhnlich zu drei um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt regelmäfsig gruppirt sind. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt schwach sauer, bräunt sich bei Gegenwart von Luft am Licht; sie wird bei Zusatz von Ammoniak hyacinthroth und es schlagen sich dann braune Flocken von Chloronicin nieder. Das salzsaure Chloronicin wird durch Gerbsäure gefällt, wie auch durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid.

Das Platinsalz: $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HCl + PtCl_2$ wird aus der wässerigen Auflösung der chlorwasserstoffsauren Base durch Platinchlorid gefällt, der tief gelb gefärbte Niederschlag mit Aether ausgewaschen, und dann in der Wärme, zuletzt im Vacuum getrocknet.

Essigsaures Chloronicin: $C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right\} N, HO . C_4H_3O_3$, wird durch Auflösen der Base in verdünnter Essigsäure und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure dargestellt; es krystallisirt in hellgelben, vierseitigen Säulen, die sich an Luft und Licht bald verändern; ihre Lösung reagirt sauer.

b) Paranicen.

nennt St. Evre den erst in einer späteren Periode der Destillation von Chloroniceïnsäure mit Kalk oder Baryt übergehenden chlorfreien Kohlenwasserstoff, der zum Theil schon im Hals der Retorte erstarrt; er sieht diesen chlorfreien Körper für isomer an mit dem bis jetzt noch nicht dargestellten chlorfreien Nicen, doch giebt er dem Paranicen ein doppelt so hohes Atomgewicht als diesem, nämlich $C_{20}H_{12}$. Wenn diese Zusammensetzung richtig ist, so geht möglicherweise der Bildung dieses chlorfreien Kohlenwasserstoffs, die Bildung von chlorfreier Niceïnsäure vorher, und die barythaltige Masse müsste, ehe sie Paranicen giebt, niceïnsauren Baryt enthalten, worauf sie nicht untersucht ist.

Uebrigens geben die Analysen des Paranicens und seine Abkömmlinge constant zu wenig Wasserstoff für die aufgestellten Formeln; mit den Resultaten würde die Formel $C_{20}H_{11}$ viel besser stimmen, als die von St. Evre; die Untersuchung ist aber nicht vollständig genug, zum Theil sind die Substanzen zu unrein gewesen, um mit Sicherheit die Zusammensetzung angeben zu können. Die Ausbeute des Paranicens ist gering, da bei seiner Darstellung schon ein grofser Theil wieder zersetzt wird.

Das rohe Paranicen, wie es im Halse der Retorte sich abgeschieden hat, enthält noch Chloronicen, es wird mit wenig kaltem Aether gewaschen, abgepresst und getrocknet, und dampfförmig durch ein Rohr mit sehr schwach glühendem Kalk geleitet [1]).

Das Paranicen krystallisirt in breiten, gelben Schuppen von durch-

[1]) Es ist nicht angegeben, ob das Chloronicen durch glühenden Kalk zersetzt, und in Paranicen verwandelt wird, was wohl genauer zu untersuchen wäre.

dringendem Geschmack und Geruch; es hat ein specif. Gewicht von 1,24, löst sich in Alkohol und Aether, und siedet bei + 365°; das specif. Gewicht seines Dampfes ist 4,7; dies entspricht einer Verdichtung auf 4 Volumen (berechnet 4,6).

Nitroparanicen, $C_{20} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ NO_4 \end{matrix} \right.$ bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paranicen; es scheidet sich beim Erkalten der sauren Flüssigkeit in gelben, nadelförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einem harzartigen Körper gereinigt werden.

Paranicin.

Formel: $C_{20}H_{13}N$. Ein Alkaloid, welches sich beim Behandeln einer weingeistigen Lösung von Nitroparanicen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff bildet; die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt und die Lösung mit Ammoniak gefällt.

Das Paranicin fällt hier in gelben Flocken nieder, es ist nicht in Wasser, aufser durch Zusatz von Säuren löslich, löst sich aber in Aether; wird die ätherische Lösung von frisch gefälltem Paranicin abgedampft, so scheidet sich die Base als ein bernsteingelbes Oel ab, das sich in verdünnter Salzsäure löst, und aus dieser Lösung durch Ammoniak jetzt in farblosen, schneeähnlichen Flocken gefällt wird; die hierbei gebildeten Modificationen der Base sind noch nicht untersucht.

Chlorwasserstoffsaures Paranicin, $C_{20}H_{13}N, HCl$. Dieses Salz krystallisirt in kleinen octaëdrischen Krystallen; es verändert sich leicht unter Einfluss von Luft, Licht oder Wärme, jedoch weniger leicht als das salzsaure Chloronicin. Es ist selbst in kaltem Wasser löslich, die Lösung reagirt sauer und wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt.

Chlorwasserstoffsaures Paranicin-Platinchlorid, $C_{20}H_{13}N, HCl + PtCl_2$. Beim Fällen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Paranicin mit Chlorplatin wird diese Verbindung als krystallinischer Niederschlag erhalten, sie schmilzt nach längerer Zeit, zersetzt sich an der Luft und am Licht, und ist kaum löslich in Aether.

Das Paranicin bildet auch mit Essigsäure, Oxalsäure, in Salpetersäure und Wasser lösliche, krystallisirbare Salze. *Fe.*

Nichtmetalle i. e. Metalloide.

Nicin nannte St. Evre eine künstliche organische Base, die mit dem Nicotin ($C_{10}H_7N$) isomer seyn müsste, aber nur im gechlorten Zustande, als Chloronicin ($C_{10} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix} \right. N$) dargestellt werden konnte; sie ist ein Zersetzungsproduct des Chloronicens (bei der Destillation von Chloroniceinsäure mit Baryt erhalten), durch die auf einander folgende Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelammoninm (s. unter Niceïnsäure; Chloroniceïnsäure, Verwandlungen durch Baryt, S. 541).

Nickel. Niccolum. Ein einfacher metallischer Körper, 1751 von Cronstedt entdeckt; sein Zeichen ist Ni, seine Aequivalentzahl = 369,3 oder 29,5.

Das Nickel findet sich gediegen nur im Meteoreisen (s. d. Art.), sonst nur vererzt, hauptsächlich durch Arsen, und meistens in Begleitung von Kobalt und Eisen. Die gewöhnlichsten Nickelmineralien sind: Kupfernickel (Ni_2As), Nickelglanz ($NiS_2 + NiAs$), Nickelspiefsglanz ($NiS_2 + NiSb$), Haarkies (NiS), Nickelocker ($3NiO . AsO_5 + 9HO$) u. a. Im südlichen Norwegen findet sich ein dem Magnetkies ähnliches Mineral, welches $NiS + 2FeS$ enthält (Scheerer).

In wechselnder Menge findet sich Nickel in manchen Magnetkiesen, Mangan- und Kupfererzen, und fast in allen Kobalterzen; Nickelverbindungen sind die Ursache der grünen Färbung der Chrysoprase und mancher Olivine.

Nickel geht beim Verhütten von nickelhaltigen Kupfererzen zum Theil mit in das Metall über, so dass es sich (bis zu 10 und 12 Proc.) im Schwarzkupfer und selbst im Gaarkupfer findet [1].

Das reichste Nickelerz, das Kupfernickel, ist seit langer Zeit bekannt; es ward seiner Farbe wegen für ein Kupfererz gehalten, weil aber kein Kupfer daraus abgeschieden werden konnte, erhielt es den Namen Kupfernickel (Nickel ist in der Sprache des Volkes einiger Gegenden, besonders im Plattdeutschen, ein Schimpfwort). Als Cronstedt 1751 aus diesem Mineral ein neues Metall dargestellt hatte, behielt er den Namen Niccolum bei. Bergmann, Richter, Proust, Tupputi, Berthier u. A. haben sich später hauptsächlich mit Untersuchung seiner Verbindungen beschäftigt; H. Rose, Liebig und Wöhler fanden besonders die Mittel auf, es von anderen Metallen, namentlich von Kobalt, zu scheiden.

Nickel wird aus manchen Nickelerzen dargestellt, wo sich diese in gröfseren Massen finden; in Schweden wird es aus einem (etwa 3 Proc.) Nickel haltenden Magnetkies von Klefwa gewonnen, und im letzteren Fall mit Kupfer legirt erhalten. Das gewöhnlichste Material zur Abscheidung des Nickels ist, aufser Kupfernickel, die Kobaltspeise oder Nickelspeise (s. Bd. IV, S. 419 und d. Art. „Nickelspeise“), welche letztere Verbindung im Durchschnitt etwa die Hälfte ihres Gewichts an Nickel enthält. Bei der Verarbeitung dieser Verbindungen, die neben Nickel immer Kobalt, Eisen und Arsen enthalten, erhält man zuerst Nickel, das auch noch mit Eisen und Kobalt, zuweilen noch mit etwas Arsen gemengt ist, von welchen Metallen es erst durch weitere Operationen gereinigt werden muss.

Zur Abscheidung des Nickels aus den Erzen oder der Speise hat man sehr verschiedene Methoden:

1) Es ist zweckmäfsig, die Speise oder das Erz möglichst vollständig zu rösten, um das Arsenik auszutreiben; das einmal geröstete Erz wird, mit Kohlenpulver gemengt, wiederholt geröstet, um alle Arsensäure zu zersetzen und auszutreiben. Die gaar geröstete Masse wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch Arsen, Kupfer, Antimon und Wismuth abgeschieden werden; das Filtrat davon fällt man nun mit kohlensaurem Natron, wobei basisch-kohlensaures Nickeloxydul mit Kobaltoxydul und Eisenoxyd niederfällt, das weiter zu reinigen ist (Laugier).

[1]) Analysen solcher nickelhaltiger Hüttenproducte von Wille und von Schnabel siehe Journ. für prakt. Chem. XLII, S. 189; Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847 u. 1848, S. 1038 u. 1039; und Annal. der Phys. LXXI, S. 189; und Dingler's polyt. Journ. CV, S. 238.

2) Eine andere Methode ist die, das geröstete Erz in Salpetersalzsäure zu lösen, die Lösung, nöthigenfalls mit Eisenoxyd versetzt, wenn sie nicht genug Eisen enthält, abzudampfen, und den trockenen Rückstand in Wasser zu lösen; es bleibt dabei alles Arsen als basisch-arsensaures Eisenoxyd zurück, wenn die Flüssigkeit genug Eisenoxyd enthielt; das Filtrat wird sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt, vorzüglich zur Fällung des Kupfers, worauf die filtrirte Flüssigkeit siedend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen wird. Der Niederschlag enthält noch etwas Kobalt und Eisen (Berthier). Statt die Speise in Salpetersalzsäure zu lösen, kann man sie auch mit concentrirter Salzsäure behandeln, die Lösung dann zur Trockne abdampfen, und, wie eben angeführt, weiter behandeln (Berzelius). Immer ist aber dafür zu sorgen, dass genug Eisenoxyd vorhanden sei, damit alle Arsensäure, mit Eisenoxyd verbunden, zurückbleiben kann, sonst hält die Säure Kobalt und Nickel zurück und geht zum Theil auch in Lösung über.

3) Die Lösung der gerösteten Speise in concentrirter Salzsäure wird mit Wasser verdünnt, um basisches Wismuthchlorid abzuscheiden, dann siedend mit Eisenchlorid versetzt und darauf nach und nach zu der siedenden Flüssigkeit eisenfreie Kalkmilch zugefügt, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr gelbgrün, sondern blaugrün erscheint und bis der Niederschlag aus dem Filtrat mit Kali, vor dem Löthrohr mit Borax auf der Kohle behandelt, einen unschmelzbaren Nickelschwamm giebt (Erdmann).

4) Nach einem anderen Verfahren (von Erdmann) wird zu der gerösteten Speise Vitriolöl gesetzt, und dieselbe damit zuerst gelinde, zuletzt bis zum Glühen erhitzt, die wässerige Lösung mit schwefelsaurem Kali versetzt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren gebracht; es krystallisirt ein Doppelsalz, schwefelsaures Nickeloxydul mit schwefelsaurem Kali; dieses Salz wird geglüht, und wieder in Wasser gelöst, wobei noch etwas arsenigsaures Eisenoxyd zurückbleibt; aus der siedenden Lösung des umkrystallisirten Salzes wird durch kohlensaures Natron das Nickeloxydul gefällt.

5) Auf trockenem Wege erhält man das Nickel aus Kupfernickel oder Speise, indem man das Erz, mit 3 Thln. Pottasche und 3 Thln. Schwefel gemengt, schmilzt. (Dieses Verfahren ist im Artikel Kobalt Bd. IV, S. 392 beschrieben). — Oder die Speise wird mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali gemengt, das Gemenge in einen rothglühenden Tiegel getragen und bis zum glühenden Schmelzen erhitzt, die geschmolzene Masse sodann mit Wasser ausgekocht, wobei arsensaures Kali sich löst und arsenfreies Nickel zurückbleibt (Wöhler).

Nach dieser Methode kann man auch im Grofsen das Nickel aus Erzen oder Speise scheiden, wenn man diese im Flammofen, unter öfterem Zusatz von Kohle, röstet, dann mit Zusatz von Soda und Chilisalpeter einschmilzt, und nun die gemahlne Masse mit kochendem Wasser auslaugt. Es bleibt unreines Nickeloxyd zurück.

6) In Birmingham wird ungarische Kobaltspeise (mit 6 Proc. Nickel und 3 Proc. Kobalt), die sehr reich an Schwefelarsenmetall ist, zuerst mit etwas Kreide und Flussspath im Flammofen bei Weifsglühhitze durchgeschmolzen, die hiebei gebildete Schlacke abgezogen und fortgeworfen, die glühende flüssige Metallverbindung in dem Ofen abgesto-

chen, sogleich durch Aufgiefsen von Wasser abgeschreckt, dann fein zermahlen, und darauf in einem Ofen, unter beständigem Umrühren, bis zum Glühen erhitzt, ohne sie aber zu schmelzen; die Masse wird so lange calcinirt (etwa 12 Stunden), als noch arsenige Säure entweicht, der Rückstand sodann in concentrirter Salzsäure gelöst, wobei nur wenig ungelöst bleibt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Chlorkalk versetzt, um alles Eisen zu oxydiren; durch Zusatz von etwas Kalkmilch schlägt man sodann arsensaures Eisenoxyd nieder und sättigt das Filtrat darauf vollständig mit Schwefelwasserstoff; dabei scheidet sich noch etwas Arsen, Kupfer u. s. w. aus. Wird das von den Schwefelmetallen abgeschiedene Filtrat nun erhitzt und dann mit etwas Chlorkalk versetzt, so schlägt sich zuerst Kobaltoxyd nieder, und die Lösung enthält Nickel, welches als Nickeloxydulhydrat durch Kalkmilch fällbar ist (Louyes) [1].

Das gewöhnliche Nickeloxydulhydrat stark getrocknet, dann mit Kohle gemengt und in Tiegeln geglüht, giebt Nickelmetall, welches nicht ganz rein ist, sondern noch die dem Oxyd beigemengten Metalle enthält, als: Eisen, Kobalt, Arsen, auch wohl Kupfer; es ist gewöhnlich eine schwammig zusammengepresste Masse; ein gröfserer Arsengehalt macht sie schmelzbarer.

Mehrere Nickelsorten des Handels gaben:

	Deutsches Nickelmetall [2].		Engl. Nickelmetall [2].	Nickel von Cassel. [3].
Nickel	56,25	54,6	73,3	89,35
Kupfer	27,50	30,1	Spur	7,96
Kobalt	—	—	22,1	—
Eisen	12,55	11,3	1,6	2,69
Arsen	—	Spur	—	—
Thonerde	—	—	2,5	—
Kieselerde	3,70	4,0	0,5	—
	100,00	100,0	100,0	100,00

Das käufliche Metall ist wohl für die meisten technischen Zwecke brauchbar, wenn es nicht zu arsenhaltig ist.

Um aus nicht ganz reinem Nickeloxyd ein reines oder fast reines Metall zu erhalten, hat man sehr verschiedene Methoden.

1) Man setzt dem Nickeloxyd etwas weniger Kohle hinzu, als zu seiner Reduction nöthig ist, und schmilzt das Gemenge dann unter einer Decke von metallfreiem Glase; es wird in diesem Fall hauptsächlich das Nickel reducirt, während Kobaltoxyd und Eisenoxyd vorzugsweise in die Schlacke gehen.

2) Um käufliches Nickeloxydul oder Nickelmetall zu reinigen, wird es in einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge von concentrirter Salzsäure (das Metall mit Zusatz von wenig Salpetersäure) gelöst; es bleibt eisenhaltiges Nickel zurück; aus der salzsauren Lösung

[1]) Moniteur industr. 1849, p. 309. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 250. — Journ. für praktische Chemie, XLVI, S. 244. — Polytechn. Journ. von Dingler, CXI, S. 272.

[2]) Laissagne, Jour. de chem. médic. (3) II, p. 596. — Pharm. Centralblatt 1847, S. 191.

[3]) Schnabel, Annal. der Phys. LXXI, S. 516. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 752.

entfernt man Kupfer, Arsen und Wismuth durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, versetzt das Filtrat mit essigsaurem Kali und erhitzt, um das Eisenoxyd zu fällen; die Lösung enthält jetzt die Metalloxyde an Essigsäure gebunden; mit Schwefelwasserstoff behandelt, fällt Nickel mit einer Spur Kobalt nieder, während das meiste Kobalt, etwas Nickel und Mangan in Lösung bleiben (Wackenroder).

3) Enthält das Nickeloxydul nur Kobaltoxydul, Eisenoxyd und Spuren Arsenik, so wird die siedende salzsaure Lösung zuerst mit so wenig Kali versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, es fällt hiebei das Eisenoxyd nieder; zu dem Filtrat setzt man nun allmälig so viel Kalilauge, dass die neutrale Flüssigkeit noch grünlich erscheint und nicht vollständig gefällt ist, kocht darauf die Lösung längere Zeit, wobei alles Kobalt und etwas Nickel in Lösung bleiben, während reines Nickeloxydul niederfällt (Anthon). Es ist natürlich schwierig, hiebei das Eisen und das Kobalt ganz vom Nickel zu trennen.

4) Das frisch gefällte, unreine Nickeloxydulhydrat wird in Wasser vertheilt und Chlorgas durchgeleitet; es bildet sich Kobaltoxyd, vielleicht Spuren von Nickeloxyd und eine Lösung von reinem Nickelchlorür, die durch kohlensaures Natron, siedend gefällt wird (Berthier). Aehnlich lässt sich aus der chlorwasserstoffsauren Lösung von Kobalt und Nickel das Kobalt als Oxyd durch Chlorkalk fällen (s. Bd. IV, S. 399). Die Trennung von Nickeloxydul und Kobaltoxydul, nach Laugier (s. Bd. IV, S. 393), ist früher beschrieben; sie liefert ein kobalthaltiges Nickel; die Methode von Phillipps, beide Oxyde zu trennen, wird im Artikel „Nickel" (Bestimmung und Trennung von anderen Metallen) beschrieben werden.

Reines Nickelmetall kann durch Reduction von reinem Nickeloxydul oder Nickelchlorür mit Wasserstoff erhalten, und dann unter einer Decke von bleifreiem Glas geschmolzen werden, oder das kleesaure Nickeloxydul wird unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver zusammengeschmolzen. Auch durch Glühen von Nickeloxyd, mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, oder durch Glühen desselben im Kohlentiegel, erhält man bei gehöriger Hitze Nickelmetall. Das Metall wird je nach der Hitze, der es ausgesetzt war, als eine schwammige Masse, die in der Hitze durch Hämmern zusammenschweifst, oder als geflossener Regulus erhalten.

Das Nickel ist ein fast silberweifses Metall; es ist hart und politurfähig, lässt sich kalt oder glühend zu Platten strecken und zu Draht ziehen. Das specif. Gewicht des durch Wasserstoff reducirten Nickelmetalls ist (nach Rammelsberg) von 8,97 bis 9,26 gefunden, das des geschmolzenen Nickels ist 8,67 (Brunner), bis 9,00 (Vauquelin und Hauy), des geschmiedeten Metalls 8,6 bis 8,9 (Richter und Turte). Das Nickelmetall lässt sich etwas schweifsen (Richter), es ist nicht so strengflüssig wie Mangan und Kobalt. Das unreine, Kohlenstoff oder Arsen haltende Metall ist nicht dehnbar, sondern spröde, aber etwas schmelzbarer als reines Metall. Das Nickel wird vom Magnet gezogen, fast eben so stark wie das Eisen; es wird dabei selbst attractorisch, und zwar durch die gleichen Mittel wie Eisen; beim Erhitzen auf 350° verliert es den Magnetismus.

Es verändert sich an der Luft kaum, selbst nicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit; im Sauerstoff erhitzt, verbrennt es; dieses Metall löst sich sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, schneller

bei Zusatz von Salpetersäure; in wässeriger schwefliger Säure löst es sich unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Oxydulsalz. In Cyankalium löst es sich auch, obgleich langsam, unter Entwickelung von Wasserstoff.

Es lässt sich mit verschiedenen Metallen legiren (s. Legirungen), und auch zum Ueberziehen von Kupfer, Messing und anderen Metallen benutzen; zu dem Ende kann man das zu vernickelnde Metall als den negativen Pol einer schwachen Batterie in eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak bringen; der so erhaltene Nickelüberzug ist von glänzender, fast silberweifser Farbe. In der Hitze nimmt das Nickel Kohlenstoff auf, so beim Glühen und Schmelzen von Nickel mit Kohle, oder bei der Reduction von Nickel auf Kohle vor dem Knallgasgebläse. Das Nickel wird durch Aufnahme von Kohle spröde und gelblich, bleibt aber magnetisch; beim Auflösen von kohlehaltendem Nickel bleibt Graphit, ähnlich dem gewöhnlichen Eisengraphit, zurück.

Fe.

Nickel. Bestimmung desselben und Trennung von anderen Metallen. Das Nickel ist für sich und in seinen Verbindungen auf nassem Wege, wie vor dem Löthrohr, wohl zu erkennen, selbst wenn es in kleinen Mengen anderen Stoffen beigemengt ist (siehe Nickelsalze).

Um Nickeloxydul quantitativ zu bestimmen, wird es aus seinen Lösungen in der Wärme durch Kalihydrat gefällt; es schlägt sich hiebei grünes Nickeloxydulhydrat ganz vollständig nieder, selbst wenn die Lösung freies Ammoniak oder Ammoniaksalz enthielt; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet, bei Zutritt von Luft geglüht und gewogen; der geglühte Niederschlag ist reines Nickeloxydul von constanter Zusammensetzung (Ni O).

Kohlensaures Kali fällt das Nickeloxydulhydrat nur dann vollständig, wenn die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen wird; der geglühte Rückstand ist wieder Nickeloxydul.

Es ist schwierig, das Nickel aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Lösungen als Schwefelmetall vollständig zu fällen, da das Schwefelnickel in Schwefelammonium, besonders in gelbem, und wenn die Lösung ammoniakalisch ist, sich in geringer Menge mit bräunlicher Farbe löst, oder selbst so viel, dass die Flüssigkeit undurchsichtig erscheint. Auch oxydirt sich das Schwefelnickel leicht an der Luft. — Um Nickellösungen mit Schwefelammonium zu fällen, versetzt man die neutrale Lösung, welche nicht zu viel Ammoniak enthalten darf, mit frisch bereitetem farblosen, ganz mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelammonium, wobei ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist. Die Lösung mit dem Niederschlag bleibt in einem mit Papier bedeckten Becherglase in ganz gelinder Wärme stehen, bis die über letzterem stehende Flüssigkeit farblos erscheint; sie wird dann schnell filtrirt und der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser, das mit etwas Schwefelwasserstoff versetzt ist, schnell ausgewaschen. Das feuchte Schwefelnickel oxydirt sich sehr leicht an der Luft, löst sich, und indem dann das Nickelsalz haltende Waschwasser zu der Schwefelammonium haltenden abfiltrirten Flüssigkeit kommt, trübt diese sich wieder in Folge der Neubildung von Schwefelnickel. Es ist schwierig, hier eine Lösung

von Schwefelnickel durch Ueberschuss von Schwefelammonium, andererseits durch Oxydation zu vermeiden, doch gelingt es bei vorsichtiger Arbeit. Das getrocknete Schwefelnickel wird in ein Becherglas gebracht, das Filter auf dem Deckel eines Porcellan- oder Platintiegels verbrannt und die Asche dem Schwefelniederschlag zugesetzt, worauf das Sulfid in Salpetersalzsäure, zuletzt bei gelindem Erwärmen, gelöst und die Lösung danach mit Kali gefällt wird. Das Filter darf nicht mit in das Königswasser gebracht werden, weil sonst durch Einwirkung der Säuren auf das Papier lösliche Substanzen entstehen, welche die vollständige Fällung des Nickels durch Kali verhindern. Nickeloxyd wird durch Glühen in Nickeloxydul verwandelt; beim Auflösen in Salzsäure bildet sich Nickelchlorür, aus dem es dann ebenfalls als Nickeloxydul bestimmt werden kann.

Die Trennung des Nickeloxyduls von Kupfer, Arsen, Antimon und Wismuth bietet keine Schwierigkeit, da das Nickel nicht, wie die genannten Körper, aus seinen mit Salzsäure angesäuerten Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Ebelmen glaubt, dass Arsen sich auch durch Behandlung des trockenen Oxyds mit Schwefelwasserstoff in der Wärme abscheiden und verflüchtigen lasse. Dagegen ist es schwierig, das Nickel von Eisen, Mangan, Zink und besonders von Kobalt vollständig zu trennen.

Zur Trennung von Nickeloxydul und Kobaltoxydul haben wir eine ältere Methode von Laugier (s. Band IV, S. 393), wonach eine ammoniakalische Lösung von oxalsaurem Nickeloxydul und Kobaltoxydul der Luft ausgesetzt wird, wobei grünes Nickelsalz sich zuerst abscheidet; dieses Verfahren liefert keine vollständige Scheidung, besonders wenn Kobaltoxydul in geringer Menge mit dem Nickeloxydul gemengt ist. In solchem Fall ist die Trennungsmethode von Phillipps zweckmäſsiger. Hiernach wird die saure Lösung der Metalloxyde mit nicht zu viel Ammoniak übersättigt; sollte sich dabei etwas Oxyd abscheiden, so muss die Flüssigkeit wieder sauer gemacht, mit etwas Salmiak versetzt und dann von neuem mit Ammoniak übersättigt werden. Es ist hiebei nöthig, nur so viel Salmiak zuzusetzen, dass dadurch gerade die Fällung der Metalloxyde durch kaustisches Ammoniak verhindert wird; ein groſser Ueberschuss von Salmiak erschwert nachher die Fällung des Nickeloxyduls durch Kali. Die klare ammoniakalische Lösung wird nun in einer verschlieſsbaren Flasche mit ausgekochtem heiſsen Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit Kalihydrat versetzt, und das Gefäſs verschlossen bei Seite gestellt. Es scheidet sich Nickeloxydulhydrat ab; zur vollständigen Trennung aber ist ein groſser Ueberschuss von Kalihydrat erforderlich, besonders wenn die Flüssigkeit viel Ammoniak enthielt. Wenn alles Nickeloxydul gefällt ist, so erscheint, nach dem Absetzen des Niederschlags, die darüberstehende Flüssigkeit schön roth. Dem niederfallenden Nickeloxydul mischt sich leicht etwas Kobaltoxyd bei, besonders wenn Luft zu der ammoniakalischen Kobaltlösung treten konnte, wobei sich das Kobaltoxydul höher oxydirt und als Oxyd niederfällt. Jedenfalls ist es nothwendig, das gefällte Nickeloxydul vor dem Löthrohr auf Kobalt zu prüfen und nöthigenfalls nochmals in Salzsäure zu lösen und mit Ammoniak und Kalihydrat zu behandeln, denn ein Ungeübter kann sonst leicht ein Nickeloxyd fällen, dem fast $1/4$ seines Gewichts Kobaltoxyd beigemengt ist.

Enthält das Gemenge von Kobaltoxyd und Nickeloxydul auch Magnesia, so fällt bei dem angegebenen Verfahren leicht Kobaltoxydul-Magnesia nieder, welche Verbindung eine grüne Farbe hat, ähnlich der des Nickeloxyduls. In diesem Fall ist es besser, Kobalt und Nickel durch Schwefelammonium zuerst von der Magnesia zu trennen. Besonders zweckmäfsig zur Trennung von Nickel und Kobalt dürfte die neuere Methode von Liebig seyn, mit reinem cyansäurefreien Cyankalium oder Blausäure und Kali; so wie die Methode von Rose durch Behandlung mit Chlor und Fällen mit kohlensaurem Baryt (s. die Beschreibung der Methoden von Liebig und von H. Rose in Band IV, S. 399). Liebig hat auch noch eine andere Methode der Trennung vorgeschlagen, darin bestehend, dass das Gemenge von Kobaltoxydul und Nickeloxydul mit Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt wird; es bildet sich eine Lösung von Kobaltidcyanammonium und Cyannickel-Cyanammonium, aus der durch Schwefel und Schwefelammonium alles Nickel als Schwefelnickel gefällt wird, während alles Kobalt als Kobaltidcyanammonium, gemengt mit Schwefelcyanammonium, in Lösung bleibt [1]). Henry hat das Verfahren von Rose dahin verändert, dass er statt Chlor Brom anwendete [2]).

Von Nickeloxydul lässt Eisenoxyd sich trennen durch Fällen aus der mit Salmiak versetzten Lösung mit Ammoniak, besser durch Fällen mit bernsteinsaurem Alkali aus der neutralen Lösung; die beste Methode zur Trennung beider Oxyde ist das Fällen des Eisenoxyds mittelst kohlensauren Kalks oder Baryts (nach Fuchs); diese drei Trennungsweisen sind im Art. Kobalt, Band IV, S. 397 und 398 näher beschrieben. — Eine andere Methode der Scheidung von Nickeloxydul und Eisenoxyd besteht in der Behandlung der gefällten Oxyde mit Oxalsäure; das oxalsaure Eisenoxyd ist löslich, und lässt sich daher leicht von dem unlöslichen oxalsauren Nickeloxydul trennen (s. Band IV, S. 393). Auch kann man die gelösten Oxyde zuerst mit Schwefelammonium fällen und die Schwefelmetalle mit verdünnter kalter Salzsäure digeriren; es löst sich zuerst das Schwefeleisen, während das einmal gebildete Schwefelnickel nur sehr langsam von Salzsäure verändert wird.

Ist Eisenoxydul mit Nickeloxydul gemengt, so kann das Eisen in Schwefeleisen verwandelt, und so getrennt werden, oder es wird zuerst oxydirt und das Eisenoxyd dann nach einer der angegebenen Methoden abgeschieden.

Um das Nickeloxydul von Manganoxydul zu scheiden, verfährt man auf ganz ähnliche Weise, wie bei der Trennung des Kobalts vom Mangan; die Chlorüre werden mit Wasserstoff behandelt, wobei nur das Nickel reducirt wird (H. Rose). Oder die durch Fällung mit Schwefelammonium erhaltenen Schwefelmetalle werden mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure kalt digerirt. Auch kann man so verfahren, wie bei der Trennung von Kobalt und Nickel (nach H. Rose), dass man in der sauren Lösung durch Einwirkung von Chlor das Mangan höher oxydirt und das Manganoxyd sodann mit kohlensaurem Baryt ausfällt (H. Rose). Diese Trennungsmethoden sind früher schon näher beschrieben (s. Band IV, S. 398 und 399).

Man kann auch die trockenen Oxyde in einem Strom von Schwe-

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXV, S. 248.

[2]) Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1849, S. 974.

felwasserstoff zuletzt bis zum Dunkelrothglühen erhitzen, und das Gemenge der Schwefelmetalle einige Stunden mit kalter verdünnter Salzsäure stehen lassen, es löst sich dabei nur Mangan [1]). Barreswill hatte früher angegeben, dass aus einer mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzten Lösung von Nickel und Mangan durch Schwefelwasserstoff nur das Nickel gefällt werde; nach Versuchen von H. Rose und Strecker fällt hierbei aber auch alles, oder fast alles Mangan mit nieder.

Nickel und Zink finden sich in manchen Metalllegirungen. Um die Oxyde beider Metalle zu trennen, kann man aus dem Gemenge der Oxyde die Metalle durch Kohle reduciren und das Zink verflüchtigen (nach Berzelius Band IV, S. 400). Oder die gefällten Oxyde werden in überschüssiger Essigsäure gelöst und dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei Schwefelzink niederfällt, während das Nickel in der freien Essigsäure gelöst bleibt (nach H. Rose Band IV, S. 400). Hat man eine Kupfer-, Nickel-, Zinklegirung zu untersuchen, so wird das Metall zuerst in Salpetersalzsäure gelöst, aus dieser Lösung das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat, nach dem Kochen zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, werden die anderen beiden Oxyde durch kohlensaures Kali in der Wärme abgeschieden und sodann in Essigsäure gelöst. Um aber Zinkoxyd und Nickeloxydul durch kohlensaures Kali vollständig zu fällen, muss die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss an kohlensaurem Alkali abgedampft und dann wieder in Wasser gelöst werden.

Durch reines Kalihydrat lässt sich das Zinkoxydhydrat, obgleich es für sich in Kali löslich ist, nicht vollständig von Nickeloxydul trennen, indem das letztere immer einen Theil Zinkoxyd zurückhält.

Wird aber das Gemenge von Nickeloxydul und Zinkoxyd in einer Kugelröhre in trockenem Wasserstoffgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so lange sich Wasser bildet, so erleidet nur das Nickel eine Reduction; wird das Gemenge, nachdem es in einem Wasserstoffstrom erkaltet ist, dann in einem verschliefsbaren Glase mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak 24 Stunden lang in einer Wärme von 40^0 behandelt, so löst sich das Zinkoxyd auf und Nickelmetall bleibt zurück.

Die Thonerde lässt sich von Nickeloxydul selbst durch kochende Kalilauge nicht vollständig trennen; wohl aber, wenn man das Gemenge der Oxyde mit Kalihydrat in einem Silbertiegel schmilzt und die geschmolzene Masse in Wasser löst; die Lösung enthält alle Thonerde, der Rückstand sehr dichtes Nickeloxydul, das noch etwas Kali zurückhält.

Von Magnesia trennt man das Nickeloxydul, indem man die mit Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung beider so vorsichtig mit frisch bereitetem Schwefelammonium unter den im Anfang dieses Artikels beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln behandelt, dass alles Nickel vollständig gefällt wird. Hierbei schlägt sich leicht etwas Magnesia mit nieder, die zum Theil, aber nicht ganz rein ausgezogen werden kann, wenn man das Schwefelnickel in Nickeloxydul verwandelt, dieses in Sal-

[1]) Ebelmen, Annales de chim. et Phys. [3] XXV, p. 92. — Annalen der Chem. u. Pharm. LXXII, S. 329. — Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 305. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 169. — Chemic. Gaz. 1849, p. 82.

petersäure löst, zur Trockne abdampft und das Gemenge fast bis zum dunkeln Glühen erhitzt; es bildet sich dann Nickeloxyd und die beigemengte Magnesia kann mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure ausgezogen werden. Aus einer verdünnten neutralen essigsauren Lösung von Nickeloxydul und Magnesia wird das Nickel vollständig als Schwefelnickel gefällt, während die Magnesia gelöst bleibt.

Auch kann man Nickeloxydul von Magnesia durch Cyankalium trennen, wenn man die frisch gefällten Oxyde mit der Lösung dieses Salzes übergiefst, kohlensaures Kali zusetzt und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft; beim Auflösen in Wasser löst sich Cyannickelkalium und die Magnesia bleibt zurück. Das gelöste Cyannickelkalium wird durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzt, so lange sich noch Cyanwasserstoff entwickelt (Fresenius und Haidlen).

Nach dieser letzteren Methode kann man auch Baryt, Strontian und Kalk von Nickel trennen, oder auch durch Fällen der salmiakhaltigen, ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium.

Baryt lässt sich auch leicht durch Schwefelsäure trennen, Kalk wird aus der ammoniakalischen Lösung auch durch Oxalsäure niedergeschlagen, nur muss hier die Luft beim Filtriren gut abgehalten werden, damit sich nicht auch Kobaltoxyd mit niederschlägt.

Von den Alkalien lässt sich das Nickeloxydulhydrat meistens durch Auswaschen mit Wasser trennen, oder wenn die Lösung in Salzsäure getrocknet und in der Wärme mit Wasserstoffgas reducirt wird; das Chlorid des Alkalimetalls lässt sich dann leicht durch Wasser vom metallischen Nickel trennen.

Vor dem Löthrohr giebt das Nickel, mit Borax oder Phosphorsalz in der äufseren Flamme behandelt, eine dunkelgelbe oder röthlichbraune Glasperle, die beim Erkalten heller und selbst farblos wird. Bei Zusatz von Salpeter oder kohlensaurem Kali färbt sich die Boraxperle blau oder purpurfarben. In der Reductionsflamme wird das Oxyd mit Borax reducirt, im Phosphorsalz erst durch Zusatz von Zinn; die von Nickeloxydul gefärbte Perle erscheint nach der Reduction des fein vertheilten metallischen Nickels grau; bei fortgesetztem Blasen sammelt sich das Nickel zu einer Masse, ohne aber zu schmelzen, wenn es nicht arsenhaltig ist. Soda löst die Nickelverbindungen vor dem Löthrohr nicht auf, es reducirt sie beim Erhitzen auf der Kohle und es bildet sich graues metallisches Nickel, das vom Magnet gezogen wird.

Zur Trennung von Kobaltoxydul und Nickeloxydul vor dem Löthrohr, verfährt man so, dass man die Oxyde mit Arsen in einer Glasröhre erhitzt und die Arsenmetalle auf der Kohle in der inneren Flamme bis zur Verflüchtigung des Arsenüberschusses glüht; man hat jetzt ein Gemenge von Arsenkobalt (Co_4As) und von Arsennickel (Ni_4As), welche Arsenmetalle die angegebene Zusammensetzung haben. Die gewogenen Arsenmetalle werden jetzt mit Borax in der äufseren Löthrohrflamme erhitzt, bis alles Kobalt oxydirt und aufgelöst ist, der Rückstand von Arsennickel kann dann dem Gewicht nach bestimmt werden.

Um ganz geringe Mengen Nickel vom Kobalt (auch von Mangan oder Eisen) zu scheiden, wird das Oxydgemenge in nicht zu geringer Menge in Borax im Oxydationsfeuer gelöst; man erhält eine dunkle, undurchsichtige Glasperle, die nicht übersättigt seyn darf. Zwei oder drei solcher Perlen werden nun auf der Kohle mit einem Goldkörnchen (50 bis 80 Milligr. schwer) so lange im starken Reductionsfeuer

behandelt, bis alles Nickeloxydul zu Metall reducirt ist, welches in Berührung mit dem flüssigen Gold von diesem aufgenommen wird. Das Gold hat hiebei von dem beigemengten Nickel eine mehr oder weniger graue Farbe angenommen und ist härter geworden. Das Goldkorn wird mit Phosphorsalz auf der Kohle im Oxydationsfeuer behandelt; man erhält, wenn das Gold nur Nickel enthält, eine in der Hitze braunrothe, nach dem Erkalten röthlich gelbe Perle. War bei der ersten Probe auch Kobalt mit dem Nickel reducirt, so oxydirt sich dieses zuerst und man erhält daher anfangs eine blaue Perle; wird dann das Goldkorn mit einer neuen Phosphorsalzperle geschmolzen, so zeigt sich jetzt erst die Nickelreaction, wenn dieses Metall zugegen war (Plattner). *Fe.*

Nickelamalgam s. **Amalgame**.

Nickelantimon (**Antimonnickel**), eine natürlich vorkommende, in tafelförmigen hexagonalen Säulen krystallisirende Verbindung von $Ni\,Sb$, hat sich bisher nur zu Andreasberg am Harz gefunden. Von lichtröthlichbrauner Farbe und starkem metallischem Glanze auf den basischen Endflächen der Säulen; die Seitenflächen derselben weniger lebhaft glänzend. Von Salpetersalzsäure leicht und vollständig auflösbar; von anderen Säuren wird es dagegen schwer angegriffen. In einer Glasröhre stark erhitzt, sublimirt es etwas Antimon. Nach Stromeyer, welcher es analysirte, ist es ganz frei von einem Arsenikgehalt. Findet sich selten in gröfseren Partien, gewöhnlich klein und fein eingesprengt. *Th. S.*

Nickelantimonglanz (**Nickelspiefsglanzerz**, **Antimonnickelglanz**). Verschiedene Varietäten dieses Minerals haben folgende chemische Zusammensetzungen ergeben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Nickel . .	23,50	26,10	23,33	27,36	29,43
Eisen . . .	3,15	—	—	—	1,83
Schwefel .	14,25	16,40	14,16	15,98	17,38
Antimon .	44,50	47,56	61,68	52,76	50,84
Arsenik . .	11,00	9,94	Spur	—	2,65
	96,40	100,00	99,17	99,10	102,13

(1.) Nickelantimonglanz von Freusburg, nach Klaproth; (2.) N. von der Landskrone im Siegenschen, nach Ullmann; (3.) N. von Sayn-Altenkirchen, nach John; (4.) N. von der Landskrone, nach H. Rose; (5.) N. von Harzgerode, nach Rammelsberg. Aus diesen Analysen hat man die Formel $Ni\,S_2 + Ni\,(Sb_2\,As_2)$ abgeleitet, welche eine procentische Zusammensetzung von 26,84 Nickel, 14,61 Schwefel und 58,55 Antimon (welches mehr oder weniger durch Arsenik ersetzt vorkommen kann) verlangt. Richtiger ist es aber offenbar, mit Frankenheim anzunehmen, dass, da Schwefel und Antimon nicht genau in dem Verhältniss von 2 Aeq. zu 2 Aeq. vorkommen, beide einander theilweise ersetzen; denn in der Analyse von H. Rose ist das Atomgewichts-Verhältniss von $Sb : S = 7 : 8$, und in der von Rammelsberg $= 7 : 8,6$, während in diesen beiden Analysen das Atomgewichts-Verhältniss von $Ni : (Sb, S) = 1 : 2$ gefunden wurde. Die Formel für den Nickelantimonglanz wäre hiernach also eigentlich $Ni\,(Sb_2, As_2, S_2)$ zu schreiben.

Ist dieselbe richtig, so müssen die Verbindungen Ni Sb_2, Ni As_2 und Ni S_2 sämmtlich in gleicher Krystallform auftreten, und zwar in der des Nickelantimonglanzes. Dies verhält sich nun in der That so; denn letzteres Mineral krystallisirt, tesseral, Ni As_2 (Weifsnickelkies) ebenfalls tesseral und Ni S_2, welches isomorph mit Fe S_2 (Schwefelkies) angenommen werden kann, desgleichen. — Der Nickelantimonglanz hat eine bleigrüne, ins Stahlgraue übergehende Farbe; mitunter ist er schwärzlich bleigrau und eisenschwarz angelaufen. Specif. Gewicht = 6,2 — 6,5. Härte wie Apatit. Wird von concentrirter Salpetersäure heftig angegriffen, wobei sich Schwefel, Antimonoxyd und arsenige Säure ausscheiden. *Th. S.*

Nickelarsen. Nickel verbindet sich beim Schmelzen leicht mit Arsen; es wird dadurch schmelzbarer, so dass es sich vor dem Löthrohr schmelzen lässt; bei Zusatz von wenig Arsen ist die Legirung noch ductil und magnetisch, bei gröfserem Arsengehalt wird sie spröde. Eine sehr constante Verbindung von Arsen und Nickel bleibt beim starken Erhitzen beider Metalle bei Abschluss der Luft zurück = Ni_4As. Die Nickelspeise ist hauptsächlich wohl Ni_2As; das ist auch die Zusammensetzung des Plakodins (wenn dieses nicht selbst Nickelspeise ist), und des Kupfernickels. Auch der Weifsnickelkies ist ein natürliches Arsennickel (vergl. den genannten Artikel); Antimon verhält sich gegen Nickel ähnlich wie Arsenik. *Fe.*

Nickelarsenglanz (Arseniknickelglanz, Nickelglanz, Nickelarsenikkies). Die Zusammensetzung dieses Minerals wird von verschiedenen Chemikern folgendermafsen angegeben:

	1.	2.	3.	4.	5.
Nickel	29,94	31,82	38,42	26,14	19,59
Eisen	4,11	—	2,09	9,55	11,13
Kobalt	0,92	—	—	—	14,12
Schwefel	19,34	20,16	14,22	14,13	16,35
Arsenik.	45,37	48,02	42,52	49,83	39,04
Eingem. Quarz . .	0,90	—	1,87	—	—
	100,58	100,00	99,12	99,65	100,23

	6.	7.	8.	9.	10.
Nickel	27,90	28,62	30,30	28,75	32,66
Eisen	14,97	12,19	6,00	8,90	2,38
Kobalt	0,83	2,88	—	—	—
Schwefel	16,11	16,91	18,83	16,25	18,94
Arsenik.	39,88	39,40	44,01	46,10	46,02
Eingem. Quarz .	—	—	0,86 Sb	—	—
	99,69	100,00	100,00	100,00	100,00

(1.) Nickelglanz, krystallisirter, von Loos in Schweden, nach Berzelius; (2.) N. krystallirter, von Lobenstein, nach Rammelsberg; (3.) N. derber, von Schladmig, nach Löwe; (4.) N. krystallisirter, von ebendaher, nach demselben; (5., 6., 7.) N. krystallisirter, von ebendaher, nach Pless; (8.) N. von Harzgerode, nach Rammelsberg; (9.) N. von Prakendorf in Ungarn, nach Löwe; (10.) M. krystallisirter, von Müsen, nach Schnabel. Die für den Nickelglanz aufgestellte Formel Ni S_2 + Ni As_2 entspricht einer procentischen Zusammensetzung von 35,51 Nickel, 19,33 Schwefel und 45,16 Arsenik. Mehr oder weniger

genau stimmen hiermit nur die Analysen 1, 8 und 10 überein. Was die anderen Analysen betrifft, so scheint daraus hervorzugehen, dass der Nickelglanz, Schwefelnickel und Arseniknickel von anderer Zusammensetzung als $Ni\,S_2$ und $Ni\,As_2$ beigemischt enthalten kann, ohne dass dadurch seine Krystallform verändert wird. Die Analyse (4) nähert sich der Formel $Ni\,S_2 + Ni\,As_3$; die Analyse (9) ebenfalls, doch scheint zugleich eine kleine Menge Arsenik durch Schwefel vertreten zu seyn (s. Nickelantimonglanz). Aus den Analysen (5, 6 und 7) lässt sich die Formel $2\,Ni\,S + Ni\,As_2$ ableiten und die Analyse (2) kann annäherungsweise durch $4\,Ni\,S_2 + 3\,Ni\,As_3$ ausgedrückt werden. Sind hierbei keine fehlerhaften Resultate im Spiele, so führt dies zur Annahme, dass $Ni\,As_3$ und $Ni\,S$ isomorph mit $Ni\,S_2 + Ni\,As_2$ sind und vereint mit einander krystallisiren können. Der Nickelarsenglanz besitzt, wie der Nickelantimonglanz, eine tesserale Krystallform; folglich müssen, wenn jene Annahme begründet ist, $Ni\,As_3$ und $Ni\,S$ ebenfalls tesseral krystallisiren. Von $Ni\,As_3$ läst sich dies beweisen, indem der Tesseralkies (s. d.) $= Co\,As_3$ in regulären Octaëdern auftritt; dagegen findet sich die Verbindung $Ni\,S$, als Haarkies (s. d.), in Krystallen, welche zum hexagonalen Systeme gehören. Möglicherweise ist dieselbe dimorph. — Der Nickelglanz hat eine licht bleigraue, ins Zinnweifse übergehende Farbe, metallischen Glanz, ein specif. Gew. von 6,73 — 6,87, und eine Härte zwischen Apatit und Feldspath. Im Kolben erhitzt, decrepitirt er stark, und giebt ein gelbbraunes Sublimat von Schwefelarsenik. Von Salpetersäure wird er unter Abscheidung von Schwefel und arseniger Säure zersetzt.

Th. S.

Nickelblüthe (Nickelocker z. Th. — *Nickel arséniaté Arsniate of Nickel.*) ist nach Kersten's Analyse $= 3NiO.AsO_5 + 8HO$, hat also eine der Kobaltblüthe analoge Zusammensetzung. Wahrscheinlich ist auch die Krystallform beider Mineralien gleich, was jedoch bis jetzt, wegen der Undeutlichkeit der beobachteten Krystalle der Nickelblüthe, nicht dargethan ist. Theils in haarförmigen Krystallen, theils als erdiger Ueberzug, als Zersetzungsproduct von Arseniknickel (Kupfernickel) vorkommend zu Riechelsdorf und Bieber in Hessen, Wittichen in Baden, an verschiedenen Orten des Erzgebirges, zu Andreasberg am Harz, Allemont in Frankreich u. s. w. Von apfel- bis zeisiggrüner Farbe; als erdiger Ueberzug gewöhnlich grünlich weifs. Wird von Salpetersäure leicht gelöst. *Th. S.*

Nickelbromür. Nickelbromid. Seine Zusammensetzung ist $NiBr$. Es bildet sich, wenn Bromdämpfe in der Glühhitze auf pulveriges Nickel einwirken, oder wenn Nickel mit Brom und Wasser zusammengebracht, oder wenn Nickeloxydul in Bromwasserstoff gelöst wird. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung ist $NiBr + 3HO$. Die Krystalle sind grün, wie die der Nickeloxydulsalze, und werden beim Trocknen gelb, aber erst bei etwa $+ 200^0$ wasserfrei. Bis zum Dunkelrothglühen bei abgeschlossener Luft erhitzt, sublimirt es in glänzenden, gelben Schuppen. Beim Erhitzen, besonders des feuchten Salzes, bei Zutritt der Luft, bildet sich Nickeloxydul und Brom wird frei. Das trockene Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf und zerfliefst. Das Nickelbromür ist auch in Alkohol und Aether löslich.

Nickelbromür-Ammoniak. Diese Verbindung ist $NiBr + 3NH_3$, und bildet sich, wenn wasserfreies Nickelbromür mit Am-

moniakgas gesättigt, oder wenn Nickelbromür in der Wärme in kaustischem Ammoniak gelöst wird. Es ist ein blassviolettes Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser mit blauer Farbe löst. *Fe.*

Nickelchlorür. Nickelchlorid. Dieser Körper ist Ni Gl. Die trockene Verbindung entsteht, wenn pulveriges oder schwammiges Nickel in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt wird; die Vereinigung erfolgt hier unter Wärme- und Lichtentwickelung. Die wasserfreie Verbindung lässt sich auch erhalten beim Erhitzen des wasserhaltigen Chlorürs bei Abschluss der Luft. Das aus Chlor und Nickelmetall dargestellte Chlorür ist eine aus glänzenden Krystallschuppen bestehende Masse, die dem Musivgold (Zinnsulfid) ganz ähnlich und, wie diese, fettartig anzufühlen ist. Das durch Trocknen des wasserhaltigen Salzes erhaltene Chlorür ist gelb, unkrystallinisch, wird aber durch Sublimation dem ersten ähnlich. Das Chlorür lässt sich bei Abschluss der Luft durch anhaltendes Glühen vollständig in goldglänzenden Flitterchen sublimiren; bei Zutritt der Luft erhitzt, zerlegt sich ein Theil unter Aufnahme von Sauerstoff; es bildet sich zugleich Nickeloxydul und etwas Chlor wird frei. Durch Wasserstoff wird das Chlornickel leicht reducirt.

Das gelbe Chlornickel wird an der Luft durch Anziehung von Wasser grün, indem sich wasserhaltiges Chlorür bildet. Man stellt diese Verbindung dar durch Auflösen von Nickelmetall oder Nickeloxydul in Salzsäure; das Salz ist Ni Gl + 9 HO; es krystallisirt in smaragdgrünen Krystallen, die an trockener Luft verwittern, an feuchter dagegen zerfliefsen, sich in $1^1/_2$ bis 2 Thln. kaltem Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Das wasserhaltige Chlornickel löst sich viel leichter in Wasser und wird kräftiger durch Kalilauge zersetzt, als das sublimirte wasserfreie.

Wird wässeriges Nickelchlorür mit Nickeloxydulhydrat digerirt, so bildet sich schwer lösliches basisches Nickelchlorür, welches geröthetes Lackmuspapier blau färbt.

Nickelchlorür-Ammoniak. Nickelchlorür verbindet sich mit 3 Aeq. Ammoniak, zu Ni Gl + $3 NH_3$. Diese Verbindung entsteht durch Sättigung des trockenen Nickelchlorürs mit Ammoniakgas und wird hierbei als ein voluminöses, weifses, wasserfreies Pulver mit einem schwachen Stich in's Violette erhalten. Derselbe Körper bildet sich, wenn Nickelchlorür in wässerigem Ammoniak in der Wärme gelöst wird; das Chlornickel-Ammoniak krystallisirt aus der blauen Lösung in gleichfarbigen Octaëdern, deren Farbe in's Violette geht; durch Fällen der wässerigen Lösung mit Weingeist wird es als hellblaues Pulver erhalten. Diese Verbindung verliert an der Luft Ammoniak und wird gelb; beim Erhitzen bleibt metallisches Nickel mit etwas Chlornickel zurück; sie löst sich in Wasser, die wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

Nickelchlorür-Ammoniak mit salpetersaurem Nickeloxydulammoniak. Diese Verbindung, von der Zusammensetzung (Ni Gl . $3 NH_3$) + 6 (Ni O . NO_5 . $2 NH_3$ + HO) + 10 HO, krystallisirt in azurblauen Octaëdern; die Krystalle werden an der Luft feucht und riechen schwach nach Ammoniak, zersetzen sich beim Auflösen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, beim Kochen ist die Zersetzung vollständiger; als-

dann entweicht auch Ammoniak; in einer Glasröhre erhitzt, entweicht zuerst Wasser und Ammoniak, dann plötzlich Untersalpetersäure mit einem Stofs (Schwarz [1]).

Nickelchlorür-Chlorammonium. Beim Vermischen von gelöstem Nickelchlorür mit Salmiaklösung erhält man durch Verdampfen grüne Krystalle, die neben Nickelchlorür Salmiak enthalten, aber keine ganz constante Zusammensetzung zeigen.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $NH_4Cl + 2NiCl + 12HO$ wird erhalten, wenn 2 Theile Salzsäure mit Nickeloxydul und 1 Theil derselben Säure mit Ammoniak gesättigt, und beide Lösungen dann gemischt werden; wird darauf die Lösung langsam verdunstet, so krystallisiren nach einigen Tagen grofse, grüne, prismatische Krystalle des 1 und 1axigen Systems. Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt schon in feuchter Luft.

Nickelchlorid verbindet sich weiter noch mit Goldchlorid zu einer in rhombischen Prismen krystallisirenden Verbindung, deren Zusammensetzung $NiCl + Au_2Cl_3 + 12HO$ ist. Eine ähnliche Verbindung entsteht mit Platinchlorid, $NiCl + PtCl_2 + 6HO$, sie krystallisirt in grünlichgelben, sechsseitigen Prismen; eine Verbindung von Nickelchlorid mit Quecksilberchlorid, $NiCl + 5HgCl + 8HO$, krystallisirt in apfelgrünen Tetraëdern. *Fe.*

Nickelcyanür. Nickelcyanid. Einfach-Cyannickel. Dieses Cyanür ist dem Oxydul analog: $NiCy$. Es wird erhalten durch Fällen von essigsaurem Nickeloxydul mit Cyanwasserstoff, oder von schwefelsaurem und salpetersaurem Nickeloxydul durch reines Cyankalium. Der apfelgrüne Niederschlag ist nach dem Austrockenen bei $+ 100^0$ lauchgrün und zeigt einen muschligen Bruch; das Cyanür enthält noch Wasser; es ist $2NiCy + 3HO$; das Wasser entweicht erst bei 180^0 bis 200^0; das wasserfreie Cyanür ist gelbbraun; bei stärkerem Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen zeigt sich eine plötzliche Feuererscheinung, Stickgas und Cyangas entwickeln sich, und Nickel, gemengt mit Kohle, vielleicht auch Kohlennickel, bleibt zurück. Das wasserhaltige Nickelcyanür ist so gut wie unlölich in Wasser, es löst sich in reinem und in kohlensaurem Ammoniak, in der Wärme auch in schwefelsaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, schwierig in Chlorammonium. Es ist leicht löslich in den Cyanüren der Alkalimetalle, die Lösungen sind gelb; durch stärkere Säuren werden sie unter Entwickelung von Blausäure und Cyanalkalimetall und Fällen von Cyannickel zersetzt; durch Krystallisiren erhält man Verbindungen, welche auf 1 Aeq. $NiCy$ 1 Aeq. MCy enthalten.

Ammoniumnickelcyanür. Cyannickel löst sich in Cyanammonium auf, die gelbe Lösung zersetzt sich auch wieder beim langsamen Verdunsten gröfstentheils unter Abscheidung von Cyannickel; gleichzeitig bilden sich gelbe Nadeln von Ammoniumnickelcyanür.

Baryumnickelcyanür: $BaCy . NiCy$. Die Verbindung krystallisirt in gelben, durchsichtigen Krystallen, verliert beim Erwärmen 3 Aequivalente Krystallwasser; ein weiterer Theil des Wassers scheint erst bei der Zersetzung des Salzes zu entweichen.

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, März, S. 272, und Journ. für prakt. Chemie LI, S. 319; die Darstellungsmethode der Verbindung ist dort nicht angeführt.

Kaliumnickelcyanür: $KCy . NiCy + HO$. Nickelsalze werden durch Zusatz von Cyankalium gefällt, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf. Zur Darstellung des reinen Salzes wird das frisch gefällte Cyannickel durch Schütteln in Cyankalium gelöst, die gesättigte Lösung filtrirt und zum Krystallisiren gebracht. Auch kann diese Verbindung dargestellt werden, indem ein Gemenge von gepulvertem Nickelmetall und Ferrocyankalium in einem bedeckten Tiegel einige Zeit sehr schwach geglüht wird. Die Masse muss dann ausgelaugt, filtrirt und abgedampft werden. Die harzigen gelben Krystalle sind durchsichtige rhombische Säulen; zuweilen bilden sich pomeranzengelbe Krystalle, die nur halb so viel Wasser enthalten als die helleren Krystalle, und daher $2(KCy . NiCy) + HO$, sind. Das krystallisirte Salz verliert das Wasser durch längeres Erhitzen auf 100°; das wasserfreie Salz ist hellgelb und undurchsichtig; es schmilzt vor der Glühhitze und wird beim Glühen zersetzt in ein Gemenge von Kaliumcyanür und kohlehaltiges Nickel. — Aus der Lösung von Cyannickelkalium fällt verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure Cyannickel, welches erst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure weiter zerlegt wird.

Calciumnickelcyanür: $CaCy . NiCy$. Das Salz krystallisirt in dunkelgelben Krystallen; dieselben werden beim Erhitzen fahlgelb, und verlieren dabei 4 Aeq. Wasser; bei fernerem Erhitzen geht noch ein weiterer Antheil Wasser fort, aber erst bei beginnender Zersetzung des Salzes. In der Lösung von Cyannickelcalcium bringen kohlensaure und oxalsaure Alkalien Niederschläge hervor.

Natriumnickelcyanür. $NaCy . NiCy + 3 HO$. Das Salz wird durch Lösen von Cyannickel und Cyannatrium dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in gelben, langen, sechsseitigen Säulen, die ihr Krystallwasser unter 150° verlieren; der gelblichweifse, undurchsichtige Rückstand schmilzt bei stärkerer Hitze; die Natriumverbindung zersetzt sich leichter, als die des Kaliums.

Die Lösungen von Kalium- oder Natriumnickelcyanür geben bei Zusatz einer Bleizuckerlösung nach einigen Tagen ein gelbliches Krystallpulver von Bleinickelcyanür; mit einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium weifses Kadmiumnickelcyanür, mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes einen blassrothen Niederschlag von Kobaltnickelcyanür.

Fe.

Nickelerze. Die bekanntesten Nickelreze sind:

Haarkies	$= NiS$	
Kupfernickel (Rothnickelkies) . .	$= NiAs$	
Nickelantimon	$= NiSb$	
Weifsnickelkies.	$= NiAs_2$	
Nickelarsenglanz	$= NiS_2$	$+ NiAs$
Nickelantimonglanz	$= NiS_2$	$+ NiSb_2$
Eisennickelkies	$= NiS$	$+ 2FeS$
Nickelhaltiger Magnetkies . . .	$= n\left.\begin{matrix}Fe\\Ni\end{matrix}\right\} S$	$+ \left.\begin{matrix}Fe_2\\Ni_2\end{matrix}\right\} S_3$
Nickelblüthe	$= 3NiO . AsO_5 + 8HO$	
Kohlensaures Nickeloxydul (Nickelsmaragd)	$= (NiO . CO_2 + 4HO) + 2NiO . HO.$	

Hierzu kommen noch der seltene Nickelwismuthglanz und die sehr problematischen Seltenheiten Herrerit und Tombazit. Breit-

haupt's Plakodin = Ni_2 As ist, wie neuerlich von Schnabel dargethan wurde, kein Mineral, sondern ein Hüttenproduct (Nickelspeise). Ferner ist bei der Aufzählung der Nickelerze zu berücksichtigen, dass die Kobalterze häufig nickelhaltig vorkommen, wie denn auch gewisse Nickelerze kobalthaltig zu seyn pflegen. So z. B. besteht der krystallisirte Speiskobalt von Riechelsdorf, nach Sartorius, aus 9,17 Kobalt, 14,06 Nickel, 2,24 Eisen, 73,53 Arsenik, 0,94 Schwefel und ist folglich eigentlich mit gröfserem Rechte = Ni As, als = Co As zu setzen. Von den oben aufgezählten Erzen sind es besonders Kupfernickel, Weifsnickelkies und nickelhaltiger Magnetkies, welche in so grofser Menge vorkommen, dass sie zu einem besonderen Bergbau Veranlassung geben. Ein bedeutender Theil des im Handel vorkommenden Nickels wird bei der Zugutemachung nickelhaltiger Kobalterze (aus der sich bei der Smalte-Bereitung bildenden Speise), so wie bei der Verschmelzung anderer nickelhaltiger Erze als Nebenproduct gewonnen. Das kohlensaure Nickeloxydul, welches zuerst in Pennsilvanien aufgefunden wurde, hat man in neuerer Zeit auch in der Gegend von Malaga entdeckt, woselbst es in nicht unbeträchtlicher Menge vorzukommen scheint. — Das Hauptvorkommen der Nickelerze ist auf Gängen im älteren (Ur- und Uebergangs-) Gebirge. Nur Eisennickelkies (s. d.) und nickelhaltiger Magnetkies (s. Magnetkies), so wie kohlensaures Nickeloxydul machen hiervon eine Ausnahme. Erstere beiden finden sich bei Lillehammer in Norwegen als lagerartige Zonen (Fallbänder) im Urgebirge; nickelhaltiger Magnetkies, ohne Begleitung von Eisennickelkies, wird unter gleichen Verhältnissen an noch mehreren anderen Orten Norwegens und Schwedens (wahrscheinlich auch anderer Länder) angetroffen. Das kohlensaure Nickeloxydul kommt mit Chromeisenstein und Serpentin vor. *Th. S.*

Nickelfluorür. Nickelfluorid: NiF; bildet sich beim Auflösen von Nickeloxydul in Fluorwasserstoffsäure, und schiefst unregelmäfsig in grünen Krystallen an. Es ist in Wasser nur mittelst freier Säure löslich. Werden die Krystalle ohne Zusatz freier Säure mit Wasser übergossen, so bildet sich eine unlösliche basische Verbindung, während in der Flüssigkeit freie Säure ist. Das Nickelfluorür verbindet sich mit Ammoniumfluorid oder Kaliumfluorid zu leicht löslichen Doppelsalzen, welche beim Abdampfen in körnigen Krystallen anschiefsen.

Ein Doppelsalz von Nickelfluorür mit Aluminiumfluorid wird erhalten durch Mischen beider Lösungen und Abdampfen der Flüssigkeit; es krystallisirt in langen, apfelgrünen Nadeln, die sich zwar langsam, aber vollständig in Wasser lösen.

Kiesel-Nickelflorür: 3 NiF . 2 SiF_3 entsteht beim Auflösen von Nickeloxydul oder dessen Hydrat in Kieselflusssäure; die Verbindung krystallisirt aus der Lösung in grünen, sechsseitigen Prismen, mit Krystallwasser. *Fe.*

Nickelglanz s. Nickelarsenglanz.

Nickeljodür. Nickeljodid: NiI. Es bildet sich direct, wenn Joddampf in der Wärme über, durch Reduction mittelst Wasserstoff dargestelltes, pulveriges Nickelmetall geleitet wird; man erhält ein Gemenge von Jodnickel mit metallischem Nickel und Nickeloxydul, aus dem bei Abschluss der Luft das reine Nickeljodür sublimirt. Auch durch Erhitzen von auf nassem Wege dargestelltem, getrocknetem Jodnickel er-

hätt man wasserfreies Nickeljodür. Das sublimirte Jodür bildet eisenschwarze, metallisch glänzende Schuppen; es wird an der Luft feucht, giebt mit wenig Wasser eine rothbraune, mit gröfseren Mengen desselben eine grüne Lösung. Gelöstes Jodnickel kann leicht durch Behandlung von Nickeloxydhydrat mit Jodwasserstoff oder durch Zusammenbringen von pulverigen Nickel mit Wasser und Jod erhalten werden. Aus der wässerigen Lösung schiefsen beim Abdampfen blaugrüne, an der Luft zerfliefsende Krystalle an, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen an der Luft verlieren die Krystalle etwas Jod, es sublimirt Jodnickel und Nickeloxydul bleibt zurück. Die wässerige Lösung von Nickeljodür löst noch reichlich Jod auf und färbt sich dadurch braunroth.

Wird eine wässerige Lösung von Jodnickel zur Trockne eingedampft, so bleibt beim Wiederauflösen der trockenen Masse im Wasser ein rothbraunes Pulver zurück; dieses ist ein wasserhaltiges basisches Jodnickel. Es bildet sich auch durch Digestion von Nickeloxydulhydrat mit einer Lösung von Nickeljodür und enthält Jodnickel, Nickeloxydul und Wasser.

Nickeljodür-Ammoniak enthält $NiI + 3\,NH_3$. Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten ab, entweder als ein hellblaues, schweres Krystallpulver, oder beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, glänzenden, hellbraunen Octaëdern, wenn Jodnickel in der Wärme in Ammoniak gelöst, oder wenn eine concentrirte Lösung von Jodnickel in Wasser mit Ammoniak gesättigt wird.

Das blaue Jodnickelammoniak verliert bei 100° etwas Wasser, in höherer Temperatur Ammoniak und wenig Wasser, und es bleibt reines Jodnickel, das zuerst rothbraun ist, bei stärkerem Erhitzen schwarzgrün wird. An der Luft verliert die Verbindung Ammoniak, und wird erst grün, dann braun. In Wasser löst sie sich sehr schwierig, und unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von wenig grünem Oxydulhydrat; auch ist sie wenig löslich in kaustischem Ammoniak; Alkohol fällt aus dieser Lösung einen grünen, ammoniakhaltigen Körper. Nickeljodür absorbirt nur in der Wärme Ammoniakgas, schwillt dabei auf, und giebt eine gelblichweifse Masse, deren Zusammensetzung $NiI + 2\,NH_3$ ist. *Fe.*

Nickelkies s. Kupfernickel.

Nickelkobalt s. Legirungen.

Nickelkupfer, Nickellegirungen } s. Legirungen u. Neusilber.

Nickelmulm s. Nickelocker und Nickelschwärze.

Nickelocker (Nickelmulm z. Th.) nennt man vorzugsweise die erdige, mitunter durch eingemengte fremde Substanzen verunreinigte Nickelblüthe. *Th. S.*

Nickeloxyd. Diese Bezeichnung war früher allgemein für die Verbindung NiO gebräuchlich, welche jetzt meistens als Oxydul bezeichnet wird; Berzelius und Rose haben diese Bezeichnung auch noch

beibehalten. Derselbe Name wird aber auch gleichbedeutend mit Nickelsuperoxyd genommen, so in L. Gmelin's Handbuch. *Fe.*

Nickeloxydul, früher als Nickeloxyd bezeichnet. Sein Zeichen ist NiO. Nickel verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in höherer Temperatur läuft es stahlartig an, bei längerem Glühen oxydirt es sich. Es zersetzt nur in der Glühhitze den Wasserdampf langsam, oxydirt sich durch Wasserzersetzung bei Gegenwart von Säuren, auch beim Auflösen in Salpetersäure oder schwefeliger Säure und beim Schmelzen mit salpetersauren Salzen.

Das Nickeloxydul findet sich zuweilen krystallinisch auf Gaarkupfer aus nickelhaltigen Kupfererzen. Um es darzustellen, wird Nickelmetall mit Salpeter geschmolzen, die Masse ausgelaugt und der Rückstand nochmals erhitzt; oder man glüht Nickeloxydulhydrat oder kohlensaures Nickeloxydul.

Das krystallinische Nickeloxydul bildet mikroskopische Krystalle von grauschwarzer Farbe, mit einem Stich in's Röthliche; sie sind undurchsichtig, zeigen metallischen Glanz, haben ein specifisches Gewicht von 6,605 (Genth), lösen sich weder in Salzsäure noch in Salpetersäure und nur langsam in concentrirter Schwefelsäure, besser aber beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Das pulverige Nickeloxydul, aus dem Hydrat oder dem kohlensauren Salz durch Glühen dargestellt, ist ein aschgraues, zuweilen mehr grünliches oder dunkles Pulver, von 6,66 specif. Gewicht (Rammelsberg), welches sich in Säuren leicht auflöst, und um so leichter, je weniger stark es geglüht war; es bildet die Nickeloxydulsalze.

Das Nickeloxydul wird durch Wasserstoff leicht reducirt; das bei niederer Temperatur reducirte Metall ist pyrophorisch wie das auf gleiche Weise dargestellte Eisen. Das Oxydul wird auch leicht durch Kohlenoxydgas reducirt, weshalb auch schon im Porcellanofen, ohne dass es mit Kohle gemengt ist, eine Reduction stattfindet, aus welchem Grunde Richter das Nickel früher zu den sogenannten edlen Metallen zählte. Wird Nickeloxydul in einem Strom von Ammoniakgas bei + 260° erhitzt, so bildet sich ein Stickstoffnickel, das nicht näher beschrieben ist. Auch Kalium und Natrium wirken reducirend auf das Nickeloxydul schon wenig über ihren Schmelzpunkt, unter lebhafter Lichtentwickelung. Wird Nickeloxydul mit Chlorammonium geglüht, so bleibt Nickelmetall zurück. Vor dem Löthrohr lässt das Nickeloxydul sich auf der Kohle mit Soda, und auch in der inneren Flamme mit Borax leicht reduciren. Es verbindet sich mit Säuren zu den Nickeloxydulsalzen, hat keine stark basischen Eigenschaften, hebt die sauren Eigenschaften der stärkeren Säuren nicht vollständig auf und wird aus seinen löslichen Verbindungen durch viele andere Basen, selbst auch durch Kobaltoxydul, abgeschieden. Beim Fällen von in Ammoniak gelösten Nickeloxydulsalzen durch fixe Alkalien soll der Niederschlag etwas Alkali gebunden halten. *Fe.*

Nickeloxydulhydrat, früher Nickeloxydhydrat. Das Oxydulhydrat wird als ein apfelgrüner Niederschlag gefällt beim Versetzen einer Nickeloxydulsalzlösung mit Kali- oder Natronhydrat; getrocknet, bildet dieser Niederschlag dunkel braune, gummiartige Stücke, die zer-

rieben ein grünes Pulver geben. Der bei + 100° bis 120° getrocknete Niederschlag enthält auf 4 Aeq. Nickeloxydul 5 Aeq. Wasser, ist also 4 NiO + 5 HO. Dieses Hydrat verliert das Hydratwasser erst bei höherer Temperatur und geht dann in wasserfreies Oxydul über. Das Hydrat löst sich leicht in Säure auf.

Natürliches Nickeloxydulhydrat = NiO . 2 HO, von anderer Zusammensetzung als das gefällte, hat sich in Amerika gefunden, als smaragdgrüne Incrustation auf Chromeisenstein von Texas und Pennsylvanien. Dieses Hydrat ist krystallinisch, durchsichtig, von 3,05 specif. Gewicht (Silliman) [1]. *Fe.*

Nickelsalze. Nickeloxydulsalze. Von den beiden Oxyden des Nickels ist nur das Oxydul bis jetzt mit Säuren verbunden worden (vergl. bei Nickeloxyd). Den Oxydulsalzen analog sind die Verbindungen von 1 Aeq. Nickel mit 1 Aeq. eines Salzbilders, wie Chlor u. s. w.

Die Oxydulsalze, sowie die entsprechenden Haloide, entstehen häufig durch Auflösen von Nickelmetall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung, so z. B. wenn das Metall mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. zusammen gebracht wird; es löst sich selbst in Cyankalium unter Wasserstoffentwickelung, in schwefliger Säure und Salpetersäure ohne Bildung von Wasserstoff. Die Salze entstehen noch beim Auflösen von Nickeloxydul, Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaurem Salz, so wie beim Lösen von Nickeloxyd oder dessen Hydrat in Säuren.

Die Nickeloxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande meist smaragdgrün oder apfelgrün, wasserfrei haben sie in der Regel eine gelbe Farbe, daher Schriftzüge, mit solchen Salzlösungen auf Papier gemacht, beim Erwärmen jedes Mal gelb werden. Die in Wasser löslichen Salze röthen noch schwach Lackmus, schmecken herb metallisch und wirken brechenerregend. Durch Glühen werden sie fast durchgängig zersetzt; aus den Verbindungen mit unorganischen Säuren bleibt meistens Nickeloxydul, zuweilen Nickeloxyd, aus den Verbindungen mit organischen Körpern metallisches Nickel zurück. Die in Wasser unlöslichen Nickeloxydulsalze lösen sich fast alle in verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w.

Aus den Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydul oder von Nickelchlorür fällt überschüssiges Zinkpulver beim Kochen pulveriges Nickelmetall unter Entwickelung von Wasserstoff (Becquerel). Gewöhnliches Zink in Stücken fällt aus Nickeloxydullösungen nur bei Zutritt der Luft wenige Flocken von Oxydulhydrat (Tupputi).

Kali- und Natronhydrat fällt aus den gelösten Nickeloxydulsalzen apfelgrünes Oxydulhydrat, das im überschüssigen Alkali nicht löslich ist, sich an der Luft auch nicht höher oxydirt. Kohlensaures Kali und Natron schlagen hellgrünes, basisch-kohlensaures Nickeloxydul nieder, das sich in ganz concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien etwas löst. Auch doppelt kohlensaures Alkali fällt basisch-kohlensaures Oxydul. Viele nicht flüchtige organische Säuren, besonders Weinsäure, verhindern die Fällung der Nickeloxydulsalze durch Alkalien.

Ammoniak, in geringer Menge zu Nickeloxydulsalzen gesetzt, trübt sie wenig, der grünliche Niederschlag löst sich bei Zusatz von weiterem

[1]) Sillim. Americ. Journ. Ser. II, Vol. III, p. 407. — Pharm. Centralblatt, 1847, S. 606.

Ammoniak leicht auf und die Lösung erhält eine schöne blaue Farbe, zuweilen mit einem Stich in's Violette, das letztere tritt besonders dann ein, wenn das Nickeloxydulsalz sehr sauer war, oder schon vor dem Zusatz von Ammoniak Ammoniaksalze beigemengt enthielt. Ist dem Nickeloxydulsalz auch Kobaltoxydulsalz beigemengt, so zeigt die ammoniakalische Lösung eine grüne Farbe. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der ammoniakalischen Lösung wird das Nickeloxydulhydrat gefällt, je gröfser der Gehalt der Lösung an Ammoniak oder Ammoniaksalzen war, desto mehr Kalihydrat ist zur Abscheidung des Nickeloxyduls erforderlich. Enthält die ammoniakalische Lösung auch Kobaltoxydul, so ist die Farbe der Lösung nach dem Fällen mit Kalihydrat roth, da das Kobaltoxydul in Lösung blieb. — Kohlensaures Ammoniak fällt aus Nickeloxydulsalzen hellgrünes Nickeloxydulsalz, das im Ueberschuss des Ammoniaksalzes sich mit blaugrüner Farbe löst.

Schwefelwasserstoff schlägt die neutralen Lösungen der Nickeloxydulsalze, welche schwache Säuren enthalten, wie Essigsäure, vollständig nieder; ist die Auflösung mit überschüssiger Säure, z. B. Essigsäure, versetzt, so wird kein Niederschlag entstehen. Aus Auflösungen von Nickeloxydulsalzen mit stärkeren Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. wird, wenn sie ganz neutral sind, durch Schwefelwasserstoff im Anfang in wenig Schwefelnickel gefällt; ein sehr geringer Gehalt an freier Säure macht, dass diese Lösungen durch Schwefelwasserstoff gar nicht verändert werden. Schwefelammonium fällt aus neutralen Lösungen schwarzes Schwefelnickel. Ueberschüssiges, vorzüglich gelbes, mehrfach Schwefelammonium und solches mit freiem Ammoniak, löst etwas Schwefelnickel mit dunkler Farbe auf, bei Zutritt von Luft scheidet es sich wieder ab. Nicht flüchtige organische Säuren, wie Weinsäure, verhindern die Fällung von Nickelsalzen durch Schwefelammonium nicht. Feuchtes Schwefelnickel oxydirt sich etwas an der Luft und löst sich nicht oder nur sehr langsam, bei Zutritt von Luft, in verdünnter Salzsäure.

Gelöste Nickeloxydulsalze werden durch kochendes schwefligsaures Ammoniak gefällt als gelblich-grünes basisches Salz.

Phosphorsaures Natron giebt einen schwach grünlich-weifsen Niederschlag. — Kohlensaurer Baryt fällt Nickeloxydulsalze in der Kälte nicht, aber vollständig beim Kochen. — Beim Kochen fällt auch Kobaltoxydulhydrat, so wie Bleioxyd, Zinnoxydulhydrat und Quecksilberoxyd die Nickeloxydullösungen, besonders aus Nickelchlorür.

Oxalsäure fällt aus neutralen Nickeloxydullösungen, nicht sogleich, aber nach einiger Zeit, alle Base als grünlich-weifses oxalsaures Nickeloxydul; der Niederschlag löst sich in Ammoniak, die Lösung nimmt dabei erst nach und nach eine blaue Färbung an, schneller bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Aus der Lösung scheidet sich das oxalsaure Nickeloxydul beim Stehen wieder ab, während das oxalsaure Kobaltoxydul, wenn solches zugegen war, gelöst bleibt, und sich beim Stehen an der Luft durch die rothe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt; durch diese Färbung kann man die geringste Spur Kobaltoxydul in Nickelsalzen erkennen.

Cyanwasserstoff fällt nur das neutrale essigsaure Nickeloxydul vollständig; Cyankalium schlägt auch die anderen Nickeloxydulsalze nieder, ein Ueberschuss löst das Cyannickel mit gelblicher Farbe zu Cyannickel-Cyankalium, Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung das Cyan-

nickel. — Ferrocyankalium fällt aus Nickeloxydullösungen weifses Ferrocyannickel; Ferridcyankalium fällt gelbgrünes Ferridcyannickel; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich.

Galläpfeltinctur trübt die Nickeloxydulsalze nicht, mit Ausnahme des essigsauren Nickeloxyduls, welches braungelb gefällt wird.

Vor dem Löthrohr lassen sich die Nickeloxydulverbindungen leicht erkennen; mit Soda werden sie auf der Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt; mit Borax oder Phosphorsalz in der äufseren Flamme behandelt, geben sie eine in der Hitze röthliche Perle, deren Farbe beim Erkalten abnimmt und oft ganz verschwindet. Die Boraxperle färbt sich in der inneren Löthrohrflamme grau, durch Abscheidung von metallischem Nickel, welches bei fortgesetztem Blasen sich in der farblosen Boraxperle zu einem Metallkorn vereinigt, ohne aber zusammenzuschmelzen. Die Reduction geht auf Kohle leichter vor sich. Bei Zusatz von Zinn oder Gold erhält man ein nickelhaltiges Metallkorn. Das Nickeloxydul reducirt sich hierbei früher als das Kobaltoxydul, und wenn letzteres eine geringe Menge Nickel enthält, so lässt dieses sich durch Reduction und Behandeln mit einem Goldkorn entziehen; das mehr oder weniger graue Goldkorn ist dann hart, und giebt mit Phosphorsalz in der äufseren Löthrohrflamme die Reaction auf Nickel (siehe diese Probe im Art. „Nickel" Bestimmung und Trennung).

Sehr geringe Mengen von Nickel lassen sich (nach Genth) auch erkennen, wenn eine Boraxperle an einem sehr feinen Platindraht mit dem unreinen Oxyd (Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, natürlich darf kein Eisen zugegen seyn) gesättigt wird. Die Perle wird dann einem anhaltenden sehr gutem Reductionsfeuer ausgesetzt, worauf man sie in der Flamme erkalten lässt. War nicht zu wenig Nickel vorhanden, so ist die Perle grau von Nickelmetall; um geringere Mengen desselben zu erkennen, hängt man den Draht in der Mitte an einem Coconfaden auf, die Perle wird jetzt, bei Gegenwart von Nickel, vom Magnet gezogen werden. *Fe.*

Nickelschwärze (Nickelmulm z. Th.). Eine graulich schwarze, erdige Masse, welche Nickeloxyd, Kobaltoxyd (Kobaltsesquioxyd?) und arsenige Säure (Arsenik?) enthält. Findet sich derb, eingesprengt und als Anflug mit Speiskobalt und Kupfernickel zu Riechelsdorf in Hessen. *Th. S.*

Nickelspeise syn. mit Kobaltspeise (s. d. Art.). Als Nachtrag zu dem früher Gesagten mögen hier zwei neuere Analysen solcher Speise gegeben werden:

	Schneider [1]	Schnabel [2]
Nickel	43,25	55,57
Kobalt	3,26	—
Kupfer	1,57	2,92
Eisen	0,97	0,60
Schwefel	2,18	7,95
Arsen	35,32	31,98
Wismuth	13,18	—

[1] Journ. für prakt. Chem. XLIII, S. 317. — Jahresbericht von Liebig und Kopp, 1847, S. 1039. — [2] Annal. der Phys. LXXI, S. 516, und Pharm. Centralbl. 1847, S. 816.

Nach Schnabel und Gustav Rose[1]) ist das Plakodin von Breithaupt auch wahrscheinlich kein natürliches Mineral, sondern ein Hüttenproduct, eine eigentliche Nickelspeise. *Fe.*

Nickelspiefsglanzerz s. Nickelantimonglanz.

Nickelsulfocyanür. Schwefelcyannickel, Rhodannickel. Die Verbindung ist $Ni . C_2NS_2$; sie bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat, oder kohlensaurem Nickeloxydul in Sulfocyanwasserstoffsäure; die Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten syrupartig, und beim Austrocknen über Schwefelsäure erhält man ein gelbliches Krystallpulver, welches $2 (Ni . C_2NS_2) + HO$ ist; bei $+ 150^0$ verliert es Wasser, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sowie auch in Ammoniak löslich; aus der letzteren blauen Lösung werden beim Verdunsten, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas starkes Ammoniak hinzugefügt werden muss, blaue Krystalle erhalten: Nickelsulfocyanür-Ammoniak, $Ni . C_2HS_2 + 2 NH_3$. Dieser Körper verwittert an der Luft unter Verlust von Ammoniak und wird in Wasser, unter Zersetzung und Abscheidung von Nickeloxydulhydrat, gelöst. *Fe.*

Nickelsulfurete. Schwefel verbindet sich in drei Verhältnissen mit Nickel.

a. Nickelsubsulfuret. Halb-Schwefelnickel. Ni_2S. Diese Verbindung entsteht, wenn Wasserstoff über glühendes, trockenes schwefelsaures Nickeloxydul geleitet wird; zuerst entwickelt sich schweflige Säure und Wasser. Das Halb-Schwefelnickel, so dargestellt, ist eine blassgelbe, metallisch-glänzende Masse, die sich in Glasgefäfsen schmelzen lässt und spröde und magnetisch ist.

Beim Weifsglühen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Kohle bildet sich wahrscheinlich auch Halb-Schwefelnickel.

b. Nickelsulfuret. Einfach-Schwefelnickel. NiS. Diese Verbindung findet sich natürlich als Haarkies; sie wird künstlich dargestellt durch Erhitzen von Schwefel mit pulverigem Nickelmetall; die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung. Es bildet sich auch beim Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel, oder in einem Strom von Hydrothiongas. Auf nassem Wege entsteht Nickelsulfuret durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale Verbindungen von Nickeloxydul mit schwachen Säuren (Essigsäure), oder beim Fällen anderer Nickeloxydulsalze mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege dargestellte Nickelsulfuret ist spröde, speifsgelb, nicht magnetisch, schwieriger schmelzbar als das Halb-Schwefelnickel; es wird nur beim Glühen an der Luft zersetzt, indem es sich oxydirt, Chlor zerlegt es auch in der Hitze nur langsam, durch Wasserstoff wird es selbst in der Glühhitze nicht zersetzt. Es löst sich langsam in erhitzter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, nicht aber in Salzsäure oder Schwefelsäure.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelnickel ist ein fein vertheiltes schwarzes Pulver, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verändert; bei höherer Temperatur oxydirt es sich rasch; bei Abschluss der Luft erhitzt, verliert es Wasser, schmilzt zusammen

[1]) Annal. der Phys. LXXXIV, S. 585 und 589.

und hat dann alle Eigenschaften des auf trockenem Wege dargestellten Sulfurets. Das frisch gefällte, noch feuchte Sulfuret löst sich wenig in schwefliger Säure, auch in geringer Menge in Ammoniak oder Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w.; die gelb oder braun gefärbte Lösung wird beim Aussetzen an die Luft, unter Abscheidung von Schwefelnickel, wieder farblos.

Das gefällte Schwefelnickel löst sich, einmal gebildet, kaum in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, leichter in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, obgleich eine sehr geringe Menge von freier Salzsäure oder Schwefelsäure und selbst freie Essigsäure seine Entstehung aus Nickeloxydulsalzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff verhindert.

c. Nickelpersulfuret. — Zweifach-Schwefelnickel. NiS_2. Diese Verbindung wird erhalten durch starkes Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul mit kohlensaurem Kali und einer hinreichenden Menge Schwefel und Auswaschen der geglühten Masse. Es bleibt dabei als ein zartes, dunkeleisengraues Pulver zurück und wird durch Chlor in der Wärme zersetzt unter Bildung von Chlorschwefel und Chlornickel. *Fe.*

Nickelsuperoxd. Nickelsesquioxyd. Nickeloxyd. Es hat die Zusammensetzung: $Ni_2 O_3$, und wird dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Nickeloxydul bis zum schwachen Glühen. Es ist ein schwarzes Pulver, von 4,84 specif. Gew. (Herapath), welches sich nicht mit Säure verbindet, aber durch einzelne Säuren zersetzt wird, und sich dabei ganz wie ein Superoxyd verhält. Es wird durch Glühen zersetzt in Nickeloxydul und Sauerstoff, löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure unter Entwickelung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, in Ammoniak unter Freiwerden von Stickgas. *Fe.*

Nickelsuperoxydhydrat. Nickeloxydhydrat. Das Hydrat enthält gleich viel Sauerstoff im Oxyd und im Wasser, seine Zusammensetzung ist $Ni_2 O_3 . 3 HO$. Es bildet sich, wenn durch im Wasser vertheiltes Oxydulhydrat oder kohlensaures Oxydul Chlorgas geleitet wird, oder wenn das Hydrat oder das kohlensaure Salz mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron oder Kalk digerirt, oder wenn ein lösliches Nickeloxydulsalz mit unterchlorigsaurem Natron versetzt und mit kaustischem Alkali gefällt wird. Es bildet sich auch bei der Einwirkung von Chlor auf Nickeloxydulhydrat. Im Wasser vertheilt ist das Nickelhyperoxydhydrat dunkelbraun, trocken bildet es eine schwarze, glänzende Masse. Beim Erhitzen für sich verliert es leicht Wasser und Sauerstoff; gegen Säure verhält es sich wie das Superoxyd, nur wird es noch leichter zersetzt als dieses; mit wässeriger Oxalsäure zersetzt es sich in Kohlensäure und oxalsaures Nickeloxydul. —

Ein anderes Nickelsuperoxydhydrat von schmutzig hellgrüner Farbe wurde (von Thénard) bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nickeloxydulhydrat erhalten. Diese Verbindung ist nicht näher untersucht. *Fe.*

Nickelwismuthglanz (Wismuthnickelkies). Dieses zuerst von Kobell [1]) beschriebene Mineral besteht nach dem genannten

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 6, S. 332,

Forscher hauptsächlich aus einem Nickel-Wismuth-Sulphuret, in welchem noch einige andere Metalle als isomorphe Elemente aufzutreten scheinen. Eine neuere Untersuchung Schnabel's [1]) gab ziemlich dasselbe Resultat, jedoch unter beträchtlich abweichendem Verhältniss der Bestandtheile. Die Ergebnisse der betreffenden Analysen sind folgende:

	v. Kobell.	Schnabel.	
Schwefel	38,46	31,99	33,10
Wismuth	14,11	10,49	10,41
Nickel	40,65	22,03	22,78
Kobalt	0,28	11,24	11,73
Eisen	3,48	5,55	6,06
Kupfer	1,68	11,59	11,56
Blei	1,58	7,11	4,36
	100,24	100,00	100,00

Welcher Bestandtheil bei den beiden letzten Analysen aus dem Verlust bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Dass v. Kobell und Schnabel nicht dasselbe Mineral analysirt haben, kann wohl mit Sicherheit angenommen werden. Wahrscheinlich waren beide Arten mehr oder weniger durch eingemengte fremde Bestandtheile (Bleiglanz, Kupfer- oder Schwefelkies?) verunreinigt; obwohl der Annahme einer solchen Beimengung der Einwurf gemacht werden kann, dass das Fossil von keinen anderweitigen Blei-, Kupfer- und Eisenerzen begleitet wird. Eine mit der gefundenen Zusammensetzung hinreichend übereinstimmende Formel lässt sich aus keiner der angeführten Analysen ableiten. Am nächsten schliefst sich die v. Kobell'sche Analyse einer von Frankenheim aufgestellten Formel: $= Ni S + (Ni_2 S_3, Bi_2 S_3)$ an, bei welcher eine Isomorphie von $Ni_2 S_3$ und $Bi_2 S_3$ vorausgesetzt wird. Hiernach hätte der Nickelwismuthglanz eine dem Kobaltkies ($Co S + Co_2 S_3$) analoge Zusammensetzung, wofür auch seine Krystallform (Octaëder und Würfel, jedoch mit octaëdrischer Spaltbarheit) zu sprechen scheint. Inzwischen würde die Annahme einer Isomorphie von $Ni_2 S_3$ und $Bi_2 S_3$, durch G. Rose's Nachweisung der rhomboëdrischen Krystallform des Wismuths, auch noch die Annahme einer Dimorphie dieses Metalles bedingen. — Der Nickelwismuthglanz ist licht stahlgrau bis silberweifs, oft gelblich oder grau angelaufen. Im frischen Zustande metallisch glänzend. Specif. Gewicht ist 5,13. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Hat sich bisher, als grofse Seltenheit, nur auf der Grube Grünau bei Schutzbach in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen gefunden. *Th. S.*

Nicotianin. Nach Hermbstädt enthalten die Tabacksblätter einen eigenthümlichen scharfen, nicht basischen Stoff, das Nicotianin, das nach Posselt und Reimann [2]) auf folgende Weise abgeschieden werden kann: Man destillirt 16 Pfund Tabacksblätter mit 12 Pfund Wasser und fängt etwa 6 Pfund der übergehenden Flüssigkeit auf. Auf dem Destillat schwimmt das Nicotianin; es bildet fettähnliche Flocken, die den Geruch des Tabackdampfs und einen aromatischen, etwas bittern Geschmack haben. Es lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen, löst

[1]) Rammelsberg's Handwörterb. Supplem. IV, S. 164.
[2]) Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.

sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Weingeist, Aether und Kali. Von 16 Pfund Taback wurden 11 Gran Nicotianin erhalten. *Str.*

Nicotin, das Alkaloid der Tabackspflanze, wurde zuerst von Vauquelin[1]) im unreinen Zustande erhalten, dann von Posselt und Reimann[2]) aus verschiedenen Tabacksarten, *Nicotiana Tabacum*, *Macrophylla rustica* und *Macrophylla glutinosa*, rein dargestellt. Es scheint in diesen Pflanzen an Aepfelsäure und Citronensäure gebunden vorzukommen. Nach übereinstimmenden Analysen von Melsens und Schlösing ist die Formel des Nicotins: $C_{10}\,H_7\,N$.

Der Nicotingehalt des Tabacks ist verschieden nach der Beschaffenheit des Klimas und des Bodens, auf welchem er gewachsen ist. Amerikanische Tabacke scheinen durchschnittlich weniger Nicotin zu enthalten wie französische und deutsche. Schlösing[3]) fand im Taback von Lot 7,96 Proc., von Garonne 7,34 Proc., von Pas de Calais 6,29 Proc., aus dem Elsass 3,21 Proc., aus Virginien 6,87 Proc., von Kentucky 2,09 Proc, von Maryland 2,29 Proc., von Havanna 2 Proc. und weniger Nicotin. Auch im Tabacksdampf ist Nicotin enthalten, und ist die wesentlichste Ursache der schädlichen Wirkungen, welche man bei Anfängern im Rauchen wahrnimmt; Melsens[4]) gelang es, durch langsames Verbrennen von rohem virginischen Taback und Condensation der basischen Producte gegen $^3/_4$ Proc. vollkommen reinen Nicotins darzustellen. Trockener Schnupftaback soll, nach Schlösing, gegen 2 Proc. Nicotin enthalten. — Mit der Untersuchung des Nicotins haben sich, aufser den schon genannten Chemikern, hauptsächlich Liebig, Barral, Ortigosa, J. Bödeker und Raewsky beschäftigt[5]).

Zur Darstellung des Nicotins eignet sich am besten folgende Methode: Zerschnittener Taback oder Tabacksstaub, der leicht in grofsen Quantitäten in Tabacksfabriken zu erhalten ist, wird 24 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, die abgepresste Flüssigkeit, nach Abstumpfung des gröfsten Theils der freien Säure, zur Sysupsconsistenz verdampft und mit etwa $^1/_6$ seines Volums starker Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei man von Zeit zu Zeit dem Retorteninhalte etwas Wasser zufügt. Das Destillat, welches Nicotin und Ammoniak enthält, wird mit Oxalsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, und die erhaltene braune krystallinische Masse mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen, der das Nicotinsalz aufnimmt und oxalsaures Ammoniak zurücklässt. Die zur Syrupsdicke verdampfte Lösung wird darauf mit Kali zersetzt, und das Nicotin durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers wird das Nicotin in eine tubulirte Retorte gegossen, und in einem Strom von trockenem Wasserstoff zuerst anhaltend auf 140° erhitzt, wodurch Wasser, Ammoniak und zurückgehaltener Aether ausgetrieben werden. Destillirt bei

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. LXXI, p. 139.

[2]) Magaz. für Pharmac. XXIV, S. 138.

[3]) Comt. rend. XXIII, p. 1142. — Annal. der Chem. und Pharm. LX, S. 257.

[4]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] IX, p. 465. — Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 353.

[5]) Annal. der Chem. und Pharm. XVIII, S. 66, XLI, S. 114, XLIV, S. 281, XLIX, S. 253, LXXIII, S. 372. — Journ. f. prakt. Chem. XLI, S. 466, XLVI, S. 470. — Annal. de Chim. et de Phys. [3] XIX, p. 230, XX, p. 345, XXV, p. 332. — Compt. rend. XIV, p. 224, XXIV, p. 818.

dieser Temperatur nichts mehr über, so erhöht man sie auf 180°, wobei das Nicotin als farbloses Liquidum übergeht.

Deutsche Tabacke werden in Fabriken selten ohne Weiteres zu Rauchtabacken verschnitten; man pflegt sie vorher mit Wasser auszulaugen, und zwar benutzt man dieselbe Flüssigkeit zum Ausziehen sehr bedeutender Mengen von Taback. Es wird dadurch eine concentrirte trübe Lauge erhalten, die als nutzlos weggeschüttet wird, aber ihres grofsen Nicotingehaltes wegen mit Vortheil zur Gewinnung der Base angewandt werden kann. Man vermischt die dunkle trübe Flüssigkeit mit Kalkhydrat bis zur Zerlegung der Ammoniaksalze, lässt das in Freiheit gesetzte Ammoniak, ohne Anwendung von Wärme, abdunsten, und trennt die geklärte, gelblichrothe Lösung mittelst eines Hebers vom Niederschlag. Sie wird darauf mit Schwefelsäure schwach übersättigt und über gelindem Feuer abgedampft, wobei man von Zeit zu Zeit den ausgeschiedenen Gyps entfernt. Zuletzt verdampft man im Wasserbade, schüttet die möglichst concentrirte Flüssigkeit in einen verschliefsbaren Cylinder, fügt festes Kali bis zur vollständigen Zersetzung des Nicotinsalzes hinzu, und extrahirt das Nicotin durch wiederholtes gelindes Schütteln mit Aether. Die gelb gefärbte ätherische Lösung wird durch Destillation von Aether befreit; das zurückbleibende unreine Nicotin, in oxalsaures Salz verwandelt, wird, wie oben angegeben, gereinigt.

Die quantitative Bestimmung des Nicotins im Taback gelingt, nach Schlösing, sehr genau auf folgende Weise: 10 Gramme Taback werden im Robiquet'schen Extractionsapparat mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung zur Verflüchtigung des Ammoniaks aufgekocht und der Aether in gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand neutralisirt man genau mit verdünnter Schwefelsäure und berechnet aus dem Volum der angewandten Säure den Gehalt an Nicotin. Zur vollständigen Neutralisation von 2 Aeq. Nicotin soll, nach Schlösing, 1 Aeq. Schwefelsäure erforderlich seyn.

Das reine Nicotin ist ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Liquidum von unangenehmem Tabacksgeruch und brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Es reagirt alkalisch, brennt mit heller rufsender Flamme und erzeugt auf Papier verschwindende Fettflecken.

Sein specif. Gewicht ist, nach Barral, bei $+ 4^0 = 1{,}033$, bei $15^0 = 1{,}027$, bei $30^0 = 1{,}018$, bei $50^0 = 1{,}0006$, bei $101{,}5^0 = 0{,}9424$; das specif. Gewicht des Dampfes beträgt im Mittel von zwei Bestimmungen: 5,618. Das Nicotin erstarrt nicht bei — 10°. Bei + 100° bildet es in der Luft einen sichtbaren Rauch, und lässt sich zwischen 100 — 200°, ohne zu sieden, überdestilliren. Es kocht bei 250°, wird dabei aber theilweise zersetzt; mit Wasser kann es ohne Zersetzung destillirt werden. Es wird vom Wasser in bedeutender Menge aufgenommen, und lässt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen. Im Baumöl ist es löslich, in Terpentinöl unlöslich. An der Luft absorbirt es rasch Feuchtigkeit, nach Schlösing nimmt es in einem Tage $^1/_{10}$ seines Gewichts, nach Barral in drei Wochen 177 Proc. Wasser auf, das in einer trockenen Atmosphäre vollständig wieder abdunstet. Beim Zutritt der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff braun und verdickt sich. Es löst bei 100° gegen $10^1/_2$ Proc. Schwefel und bildet damit eine dunkle Lösung; Phosphor wird nicht davon aufgenommen. — Das Nicotin ist ein heftig wirkend Gift, ein Tropfen ist hinreichend, um einen Hund zu tödten.

Vom Chlorgas wird das Nicotin, nach Barral, unter Chlorwasserstoff-Entwickelung und Bildung einer bluthrothen Flüssigkeit, die im Sonnenlicht farblos wird, zersetzt; das Product krystallisirt unter $+ 8^0$ in farblosen Nadeln, auf Zusatz von Wasser scheidet sich daraus ein weifser, unlöslicher, nicht näher untersuchter Körper ab. — Salpetersäure zersetzt das Nicotin mit grofser Heftigkeit; Schwefelsäure zerstört es beim Erhitzen vollständig. Nach Ortigosa soll das Nicotin auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung zersetzt werden.

Die Nicotinsalze sind geruchlos und haben einen unangenehmen, brennenden Tabacksgeschmack. Sie sind zum Theil krystallisirbar, lösen sich mit wenigen Ausnahmen leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether.

Nicotinplatinchlorid: $C_{10} H_7 N, H Cl + Pt Cl_2$, scheidet sich als gelblicher krystallinischer Niederschlag ab, wenn mäfsig concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Nicotin und Platinchlorid vermischt werden. Aus verdünnten Lösungen schiefst es nach einigen Stunden in gelbrothen, langen, geschobenen vierseitigen Prismen an, die sich in Weingeist und Aether nicht auflösen.

Nicotinplatinchlorür. Mit Platinchlorür bildet das Nicotin, nach Raewsky, zwei Doppelsalze. Trägt man Nicotin in kleinen Portionen in eine lauwarme, saure Lösung von Platinchlorür, und vermeidet dabei starke Erhitzung, so krystallisirt eine orangegelbe Verbindung, die von der Mutterlauge leicht getrennt werden kann. Beim Verdampfen der letzteren krystallisirt ein Salz in rothen geraden Prismen. a) Orangegelbes Nicotinplatinchlorür: $C_{10} H_7 N, 2 H Cl + Pt Cl$, ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Bei der Auflösung in heifsem Wasser hinterlässt es einen amorphen Rückstand. Aus salpetersaurer Lösung krystallisirt es unverändert in kleinen, gelben Krystallen, aus salzsaurer Lösung in prachtvoll orangegelben rhombischen Prismen. (Vielleicht identisch mit Nicotinplatinchlorid). — b) Rothes Nicotinplatinchlorür: $C_{10} H_7 N, H Cl + Pt Cl$. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether; von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure wird es gelöst. Aus heifs gesättigter wässeriger Lösung krystallirt es in blassgelben Schuppen, die sich in der Zusammensetzung nicht von der rothen Verbindung unterscheiden.

Nicotinquecksilberchlorid. Das Nicotin verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Quecksilberchlorid; zwei von diesen Verbindungen sind näher untersucht worden. a) Nach Ortigosa besteht der Niederschlag, welcher in einer Sublimatlösung durch eine Auflösung von Nicotin hervorgebracht wird, aus: $C_{10} H_7 N + Hg Cl$. Er ist weifs, krystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Weingeist. Er schmilzt und zersetzt sich schon unter der Siedhitze des Wassers. b) Vermischt man eine Auflösung von Nicotin in verdünnter Salzsäure mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, bis sich der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht wieder auflöst, so krystallisirt in Verlauf von 24 Stunden eine Verbindung mit 3 Aeq. Quecksilberchlorid: $C_{10} H_7 N + 3 Hg Cl$, in farblosen oder schwach gelblichen, oft zolllangen Prismen. Sie sind in salzsäurehaltigem Wasser ohne Zersetzung löslich; von Wasser und Weingeist werden sie in der Kälte wenig gelöst, beim Erhitzen lösen sie sich unter Abscheidung einer braunen harzähnlichen Materie.

Nicotinquecksilberchlorid mit Quecksilbercyanid: $C_{10}H_7N + \left\{\begin{matrix} 2\,HgCl \\ HgCy \end{matrix}\right\}$?, krystallisirt in farblosen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen, die in Wasser und Weingeist unzersetzt löslich sind, wenn eine neutrale Lösung von salzsaurem Nicotin mit dem gleichen Volum einer gesättigten Lösung von Cyanquecksilber vermischt wird.

Nicotinquecksilberjodid: $C_{10}H_7N$, $HI + HgI$, bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von jodwasserstoffsaurem Nicotin mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoffsäure, und krystallisirt allmälig in kleinen, gelblichen Prismen, die sich im kalten Wasser und Weingeist wenig, beim Erwärmen, unter Zurücklassung eines braunen harzähnlichen Körpers, auflösen.

Chlorwasserstoffsaures Nicotin: $C_{10}H_7N$, HCl, wird in langen, haarfeinen Krystallen erhalten, wenn Nicotin mit salzsaurem Gas gesättigt und ein Ueberschuss des letzteren im luftleeren Raum über Kali verdunstet wird. Das Salz ist leichter flüchtig als Nicotin, zerfliefst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

Essigsaures Nicotin bildet eine nicht krystallisirende syrupförmige Masse.

Oxalsaures Nicotin schiefst in Krystallen an, die sich leicht in Wasser und heifsem Weingeist, nicht in Aether auflösen.

Phosphorsaures Nicotin krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in breiten, dem Cholesterin ähnlichen Blättern.

Schwefelsaures Nicotin bildet eine unkrystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Masse.

Weinsaures Nicotin ist leicht löslich und krystallisirt in Körnern. *Str.*

Niederschlag s. Fällung.

Niederschlagsarbeit nennt man eine besondere Art der hüttenmännischen Zugutemachung der Bleierze (des Bleiglanzes), bei welcher der Schwefel durch eisenhaltige Zuschläge, vorzugsweise durch Eisengranalien, als Schwefeleisen abgeschieden und dadurch reines oder silberhaltiges Blei dargestellt — niedergeschlagen — wird. Man sehe hierüber den Artikel Bleiarbeit, Bd. I, S. 812. *Th. S.*

Niello. Niellen. Niellum (von *nigellum* von *niger* schwarz) ist eine eigenthümliche Art schwarzer Emaillirung auf Gold- oder Silberarbeiten, vorzüglich auf Tabacksdosen, Uhrzifferblättern u. dgl.; dieser Email ist aber nicht, wie der eigentliche Email, ein Glasfluss, sondern ein Gemenge von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefelblei in wechselnden Verhältnissen, mit welchem Gemenge gravirte oder gepresste Zeichnungen ausgefüllt werden, und welches durch Einschmelzen darin befestigt ist.

Zur Bereitung von Niello wird zuerst Silber, Kupfer und Blei zusammengeschmolzen, oder man setzt auch das Blei den anderen beiden Metallen, nachdem sie geschmolzen, zu. Die Metalllegirung wird dann in einen zweiten Tiegel gebracht, der das doppelte Gewicht der Legirung an Schwefel enthält, und wird hier erhitzt, bis aller überschüssiger Schwefel sich verflüchtigt hat. Die Schwefelmetalle werden sodann nach dem Erkalten gepulvert, und mit Salmiaklösung zu einem Teig

angemacht, welcher in die Gravirungen oder eingepresste Zeichnungen eingerieben wird; wenn die Masse getrocknet ist, wird sie in Muffeln bis zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten die ganze Oberfläche abgeschliffen und polirt. Durch das Schmelzen hat sich das Schwefelmetall so fest mit der Unterlage vereinigt, dass es auch beim Biegen nicht leicht abspringt.

Die Verhältnisse von Silber, Kupfer und Blei, welche angewendet werden, sind sehr verschieden; folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung über gebrauchte Verhältnisse [1]:

	Silber	Kupfer	Blei
Nach Plinius	75,0	25,0	—
» Theophilus Presbyter	66,7	22,2	11,1
» Benvenuto Cellini, » Blaise de Vigmière, » Perez de Vargos	16,7	33,3	50,0
» Georgj	7,7	38,5	53,8
» Wagner und Mention	19,5	48,8	31,7
» Knowly	5,9	35,3	58,8

Die Kunst des Niellirens ist sehr alt; Plinius spricht schon von einem in Egypten zur Verzierung silberner Geräthe gebräuchlichen schwarzen Schmelz, der aus Silber und Kupfer mit Schwefel dargestellt wurde. Die Kunst kam später nach dem Orient, wo sie sich noch erhalten hat. Im 15ten und 16ten Jahrhundert wurden niellirte Kupferarbeiten namentlich in Italien verfertigt; Benvenuto Cellini hat Kunstgegenstände der Art geliefert, und uns auch eine genaue Anweisung über das Nielliren hinterlassen.

In Russland ist die Kunst des Niellirens seit Jahrhunderten zu Hause, und wahrscheinlich aus dem Oriente dahin gekommen; sie ist dort unter dem Namen der »schwarzen Kunst« bekannt; die niellirten Arbeiten, besonders silberne Tabacksdosen von Tula (Tulaarbeiten) kommen häufig nach Deutschland; noch schönere Arbeiten liefern die Arbeiter in Wologda und Ustjug-Welicki; Georgj hat das dort übliche Verfahren des Niellirens beschrieben.

Trotzdem, dass das Nielliren seit Jahrtausenden bekannt ist, sind doch 1826 in England von Knowly und 1831 in Frankreich von Wagner und Mention Patente darauf genommen und ertheilt.

In Deutschland werden auch wohl Niello-Fabrikate verfertigt, im Ganzen ist aber die Fabrikation eine sehr beschränkte, und auch wohl keiner grofsen Ausdehnung fähig; die bedeutendste Fabrikation der Art ist in Russland. *Fe.*

Nierensteine s. Art. Concretionen.

Nigellin [2]) nennt Reinsch einen eigenthümlichen Stoff, den er auf folgende Art aus dem Schwarzkümmelsamen (von *Nigella sativa L.*) dargestellt hat. Der Samen wird gröblich zerkleinert und mit Alkohol von 80 Proc. ausgezogen. Die grünliche, im reflectirten Lichte blau schillernde Tinctur unterwirft man der Destillation, bis der gröfste

[1]) Hausmann, Geschichte der Nielloarbeit in Karsten's und Dechen's Archiv 1849 S. 432, und in Dingler's polytechnischem Journal 114, S. 292.

[2]) Jahrb. f. prakt. Pharmacie 1841, S. 385.

Theil des Weingeistes übergangen ist. In der Retorte bleibt eine ölige Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten sondert, wovon die untere braun, die obere grün gefärbt ist. Man scheidet sie mittelst des Scheidetrichters. Die braune Schicht enthält das Nigellin. Sie wird durch Abdampfen völlig von Weingeist befreit und hierauf mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr auszieht. Den Rückstand mischt man mit dem zwölffachen Volum Wasser; wodurch Harz abgeschieden wird. Die wässerige Lösung wird alsdann mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nach dem Abdampfen bleibt eine extractartige Masse, die nochmals mit Alkohol von 90 Proc. behandelt wird. Beim Verdunsten der alkalischen Lösung bleibt das Nigellin zurück.

Es hat die Consistenz des venetianischen Terpentins, sieht gelblich aus, riecht schwach nach Schwarzkümmel und schmeckt stark bitter. In Wasser und Weingeist ist es in jedem Verhältniss löslich, in Aether löst es sich nicht. Jene Lösungen reagiren schwach und vorrübergehend sauer. Bei starker Erhitzung entzündet es sich und brennt unter Aufblähen mit heller Flamme, wobei sich ein scharfer Geruch verbreitet. Es bleibt nur eine Spur Asche zurück. Ohne Zersetzung lässt sich das Nigellin nicht destilliren. An der Luft färbt es sich nach und nach braunroth. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann braune Flecken ad. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine rothbraune Flüssigkeit, die durch Zusatz von kohlensaurem Kali erst rosenroth wird, dann grün zu schillern beginnt. Kalte Salpetersäure löst es mit rothbrauner Farbe, beim Kochen bildet sich Oxalsäure und ein gelber Körper. Brechweinstein, essigsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Jodtinctur zeigen keine Reaction auf Nigellin; Eisenchlorür fällt langsam einige weifse Flocken. Auch mit Bleiessig entsteht erst nach einiger Zeit ein pulvriger Niederschlag, ebenso mit Silberlösung ein Niederschlag von reducirtem Silber. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Sublimat bewirken sogleich reichliche Niederschläge, Galläpfeltinctur bildet erst nach und nach einen gelben, flockigen Niederschlag. Sehr verdünnte Nigellinlösungen zeigen auf Zusatz von Alkalien oft ein sehr schönes Schillern, doch scheint dies von einer Verunreinigung herzurühren. Eine Auflösung von Nigellin in Aetzkali wird beim Erhitzen dunkelbraun und bildet einen huminähnlichen Niederschlag.

Wp.

Nigrin, eine durch ihre schwärzliche bis schwarze Farbe charakterisirte Varietät des Rutil (s. d.), welche sich durch ihren beträchtlichen, bis 14,2 Proc. betragenden Eisenoxydul-Gehalt auszeichnet [1]).

Th. S.

Nigrinsäure. Eine humusartige Säure, von Löwig und Weidmann 1840 entdeckt; sie entsteht, wenn die braune alkalische Lösung von der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther mit Wasser zusammengebracht wird.

Die Nigrinsäure ist $= HO \,.\, C_{14} H_7 O_7$.

Die braune alkalische Lösung, welche durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxaläther entsteht, enthält nach dem Abdestilliren von Kohlensäureäther eine Verbindung von Natron mit Kohlen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 183.

stoff und Sauerstoff im Verhältniss von 2 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Wasserstoff. Beim Hinzutreten von Wasser nimmt dieses Kohlenstoffsuboxyd die Elemente von Wasser auf und zerfällt in Nigrinsäure und Ameisensäure

$$C_{28}O_{14} + 14\,HO = \underbrace{C_{14}H_7O_7}_{\text{Nigrinsäure}} + \underbrace{7\,C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Zur Darstellung der Nigrinsäure wird die angegebene schwarze alkalische Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und das schwarze Bleisalz, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die erhaltene gelbliche Lösung wird in flachen Gefäſsen langsam an der Luft verdampft, wobei sie sich braun färbt, und ein schwarzes Pulver, Nigrinsäure, sich abscheidet. Der eingedampfte Rückstand hinterlässt beim Behandeln mit Wasser die Nigrinsäure, von der sich bei wiederholtem Abdampfen der braunen Lösung noch mehr bildet; der erhaltene pulvrige Körper wird zuerst mit Wasser, dann getrocknet mit Aether ausgezogen, und der unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, welche Lösung beim Verdunsten die Nigrinsäure als ein amorphes, schwarzes Pulver zurücklässt; sie ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich aber leicht in Weingeist, und diese Lösung röthet schwach Lackmus.

Wird eine weingeistige Lösung der Nigrinsäure mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entfärbt sich beim Stehen in einer gut verschlossenen Flasche die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel; die Nigrinsäure ist hiebei in einen in Wasser löslichen Körper verwandelt worden, sey es durch Abgeben von Wasserstoff, oder durch Aufnahme von Sauerstoff. Wird die entfärbte Lösung schnell an der Luft eingedampft, so entsteht zuerst ein in Wasser unlöslicher, aber in Aether löslicher Körper, und erst durch weitere Oxydation, bei wiederholtem Abdampfen an der Luft, entsteht die schwarze, in Wasser und in Aether unlösliche Nigrinsäure.

Von den nigrinsauren Salzen ist nur das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz in Wasser löslich; die Lösungen sind im concentrirten Zustande schwarz, verdünnt braun, beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirte Massen. Das Bleisalz $PbO\,.\,C_{14}H_7O_7$ ist in Wasser unlöslich. *Fe.*

Nihilum album, Pompholyx, weiſses Nichts, ist ein unreines Zinkoxyd, welches sich nebst der sogenannten Tutia beim Schmelzen der Zinkerze und bei der Messingbereitung an die Wände der Oefen anlegt. Es bildet eine weiſse, leichte, lockere Masse und wird noch hin und wieder in Salben als äuſserliches Arzneimittel angewendet. Nicht selten kommt es verfälscht vor, zuweilen enthält es sogar keine Spur Zinkoxyd. *Wp.*

Ninaphtas, Ninaphtes u. s. w. Die Bezeichnung des Naphtylnitrür nach Laurent. *Fe.*

Niobium, ein im Jahre 1844 von H. Rose [1]) in einem bayerschen Minerale, dem Tantalit, oder Columbit von Bodenmais entdecktes Metall, welches seitdem noch in anderen Mineralien, z. B. im ame-

[1]) Annalen der Physik, Bd. 63, S. 317; Bd. 69, S. 115; Bd. 71, S. 151; Bd. 74, S. 85 u. 285.

rikanischen und sibirischen Columbit, im Samarskit, und Aeschynit aufgefunden worden ist. Der Name ist von Niobe, der Tochter des Tantalus hergenommen, um damit die Aehnlichkeit des Metalls mit dem Tantal anzudeuten, mit welchem das Niobium bislang verwechselt worden war, obwohl man bereits wusste, dass der amerikanische und bayersche Columbit oder Tantalit sich im specif. Gewicht von dem finnländischen, welcher wirkliches Tantal enthält, unterscheide. Zeichen Nb. Atomgewicht nicht bestimmt.

Das Niobium findet sich in den obigen Mineralien als Säure nebst Wolframsäure und der Säure eines anderen, auch von Rose entdeckten Metalls, des Pelopiums.

Die Darstellung des Niobiums ist von Rose in folgender Weise angegeben: Chlorniobium (s. weiter unten) wird einem Strome von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt. Unter Absorption des letzteren nimmt es eine gelbe Farbe an und erhitzt sich. Erhöht man nun die Temperatur, so wird sogleich Chlorammonium gebildet und Niobium reducirt. Es stellt so ein schwarzes Pulver dar, welches anfängt sich in dem Waschwasser aufzuschlämmen, sobald dieses keinen Salmiak mehr aufgelöst enthält. Durch einige Tropfen Alkohol kann dies verhütet werden.

Von den Eigenschaften des Niobiums ist sonst weiter nichts bekannt, als dass es, an der Luft erhitzt, unter starkem Glühen zu weifser Niobsäure verbrennt und in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich ist. Nur von einem Gemisch aus Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxyd aufgelöst.

Verbindungen des Niobiums.

Von den Verbindungen des Niobiums mit anderen Elementen sind bis jetzt nur wenige untersucht.

Niobchlorid. Die Darstellung desselben geschieht auf folgende Art: die sehr fein gepulverten und geschlämmten niobhaltigen Mineralien (s. oben) werden im Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen. Darauf behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, wodurch die elektropositiven Metalloxyde, Eisenoxydul, Manganoxydul etc., in Verbindung mit Schwefelsäure aufgelöst werden, während die elektronegativen, Niobsäure, Pelopsäure und Wolframsäure, ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird mit Ammoniak und Schwefelammonium übergossen. Von einer Spur Eisen, welches der Wirkung des schwefelsauren Kalis entgangen ist, schwärzt es sich, zugleich löst das Schwefelammonium etwas Schwefelzinn auf. Das schwarze Schwefeleisen zieht man mit Salzsäure aus. Der so gereinigte Rückstand der metallischen Säuren wird hierauf mit Kohle gemengt, und in einer Kugelröhe bei höherer Temperatur mit Chlorgas behandelt, nachdem zuvor die atmosphärische Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure vertrieben worden ist. Zuerst verflüchtigt sich rothes Wolframchlorid, dann kommt ein Sublimat, bestehend aus Pelop- und Niobchlorid. Durch Behandlung mit Wasser führt man beide in die entsprechenden Säuren über und unterwirft diese abermals dem Glühen mit Kohle in Chlorgas. Es ist schwierig, eine völlige Trennung der Chloride zu erreichen. Das gelbe, leicht schmelzbare Pelopchlorid ist zwar flüchtiger als das Niobchlorid und kann deshalb durch allmä-

liges gelindes Erhitzen von demselben abgetrieben werden, es bildet sich aber später und bei höherer Temperatur als dieses, und daher kommt es, dass das durch Erhitzen gereinigte Niobchlorid zuletzt immer wieder durch später erzeugtes Pelopchlorid verunreinigt wird.

Das mit Berücksichtigung dieser Umstände möglichst rein dargestellte Niobchlorid hat folgende Eigenschaften: es ist, wie schon die Darstellung zeigt, flüchtig. Bei der Behandlung mit vielem kochenden Wasser wird es zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure bildet und Niobsäure, dem Chlorsilber ähnlich, in weifsen Flocken auscheidet. In kalter Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich und giebt damit keine Gallerte, wie Tantal- und Pelop-Chlorid. Fügt man Wasser hinzu, so scheidet sich Niobsäure aus, und nur ein sehr kleiner Theil derselben geht in die Flüssigkeit über. Kochende Salzsäure wirkt zwar auch nicht auflösend auf das Niobchlorid, aber bei Verdünnung mit Wasser löst sich alles auf und auch beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich keine Niobsäure ab. Dies geschieht erst durch Zusatz von Schwefelsäure.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Chlorniobium beim gelinden Erwärmen vollkommen klar aufgelöst. Die Auflösung trübt sich nicht durch Kochen oder beim Verdünnen mit kaltem Wasser, wohl aber, wenn sie im verdünnten Zustande gekocht wird. Hierdurch scheidet sich Niobsäure ab und zwar vollständig.

Aetzkali löst das Niobchlorid in der Kälte vollständig, kohlensaures Kali erst beim Kochen.

N i o b s ä u r e. Die Niobsäure entsteht, wenn metallisches Niobium an der Luft erhitzt wird, oder aus dem Chlorid, wie schon angegeben ist, durch Behandlung desselben mit kochendem Wasser, im letzteren Falle als Hydrat. Nimmt man diese Behandlung gleich nach Darstellung des Chlorids vor, so erhält man sie im amorphen Zustande von voluminöser Beschaffenheit. Im krystallinischen Zustande wird sie gewonnen, entweder wenn das frisch bereitete Chlorid längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt ist, wobei es langsam Wasser anzieht und unter Entwickelung von Salzsäure in krystallisirte Niobsäure übergeht, die dann noch von einem Rest anhängender Salzsäure befreit werden muss, oder wenn man die amorphe Säure eine Zeitlang in die heftigste Glühhitze des Porcellanofens bringt. Merkwürdiger Weise hat die amorphe Säure eine bedeutend höheres specif. Gewicht, als die krystallinische. Bei jener ist es nämlich = 5,254 bis 5,262, bei dieser = 4,602, bei der sich allmälig an feuchter Luft bildenden krystallinischen Modification = 4,664. Demnach differiren die Dichtigkeiten um ein Achtel.

Die Niobsäure ist weifs, beim Glühen wird sie stark gelb und zeigt eine Feuerscheinung. Die gelbe Farbe verschwindet beim Erkalten wieder. Setzt man Niobsäure unter starker Erhitzung einem Strome von Wasserstoffgas aus, so wird sie zwar reducirt und nimmt eine schwarze Farbe an, allein die Reduction ist nur ganz oberflächlich, da die Schwärzung beim Glühen an der Luft sehr leicht wieder verschwindet und darnach eben keine Gewichtszunahme bemerklich ist. Besser gelingt die Reduction durch Glühen der Niobsäure im Ammoniakgas, was man an dem gebildeten Wasser erkennt.

In Schwefelwasserstoffgas erhitzt, verwandelt sich die Niobsäure, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel, in schwarzes Schwefelniob.

Schmilzt man geglühte Niobsäure im Silbertiegel mit Kalihydrat

oder kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man eine klare, geschmolzene Masse, welche sich in Wasser ohne Rückstand auflöst. Diese Auflösung enthält indess kein reines niobsaures Kali; wenn kohlensaures Kali angewendet wird, bekommt man ein krystallisirtes Doppelsalz aus kohlensaurem und niobsaurem Kali. Anders verhält es sich mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron. Das beim Schmelzen mit diesen sich bildende niobsaure Salz ist nämlich in einem Ueberschuss derselben unlöslich. Erst wenn man durch kleine Portionen Wasser den Ueberschuss entfernt hat, bekommt man eine klare Auflösung, die sich aber durch Zusatz von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron sogleich wieder trübt. Bei sehr vorsichtigem Zusatz kann man reines niobsaures Natron in schönen Krystallen erhalten. Diese sind in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Die Auflösung kann ohne Zersetzung gekocht, ja selbst abgedampft werden. Bei einem, den Siedpunkt des Wassers nicht übersteigenden Hitzgrade lassen sich die Krystalle vom Krystallwasser befreien.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas über rothglühendes niobsaures Natron, so wird dasselbe zwar schwarz von gebildetem Schwefelniob, aber es entsteht kein Schwefelsalz. Bei Behandlung der Masse mit Wasser löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium auf und schwarzes, krystallinisches Schwefelniob bleibt zurück. Letzteres wird nicht gebildet, wenn man der glühenden Masse einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zugesetzt hat. Wasser lässt dann saures, niobsaures Natron vollkommen weifs zurück.

Eine mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerte Auflösung von niobsaurem Natron oder Kali giebt mit Galläpfeltinctur einen dunkeloranienrothen, Ferrocyankalium einen rothen Niederschlag.

Die niobsauren Alkalien werden durch Salmiak und schwefelsaures Ammoniak gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Alkali wieder auf und entsteht gar nicht, wenn die Lösung zuvor alkalisch gemacht worden war. Leitet man Kohlensäure in die Auflösung der niobsauren Alkalien, so entsteht erst nach sehr langer Zeit ein Niederschlag, der schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird.

Die Niobsäure lässt sich durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali leicht zu einer vollkommenen klaren Flüssigkeit auflösen, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch sehr langes Waschen lässt sich aus dieser alles schwefelsaure Kali und alle Schwefelsäure entfernen, so dass reine Niobsäure zurückbleibt.

Stellt man eine Zinkstange in eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Auflösung von niobsaurem Alkali, so nimmt die abgeschiedene Niobsäure alsbald eine schöne blaue Farbe an, die allmälig schmutzig wird und in Braun übergeht.

Vor dem Löthrohr zeigt die Niobsäure folgendes Verhalten: in der äufseren Flamme löst sie sich im Phosphorsalz zu einem klaren, farblosen Glase auf, welches auch in der inneren Flamme so bleibt, wenn der Zusatz von Niobsäure nicht sehr bedeutend ist. Erhöht man denselben nach und nach, so erhält man in der inneren Flamme eine violette, zuletzt schön blaugefärbte Perle, die sich in der äufseren Flamme nicht farblos blasen lässt. Mit Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth. Von Borax wird die Niobsäure klar aufgelöst. Bei gröfserem Zusatz kann das Glas unklar geflattert, darnach aber wieder klar geblasen werden. Vermehrt man die Menge der Niobsäure so be-

trächtlich, dass das Glas, in der äufseren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar wird, so nimmt es in der inneren Flamme eine violette oder bläulichgraue Farbe an. *Wp.*

Nitracrol s. Choloidinsäure Suppl.

Nitran nennt Graham ein hypothetisches Radical nach der Formel NO_6, welches, mit 1 At. Wasserstoff verbunden, die concentrirteste wasserhaltige Salpetersäure darstellt. $HO \cdot NO_5$, die gewöhnliche Formel der wasserhaltigen Salpetersäure, ist $= H \cdot NO_6$, d. h. Nitranwasserstoffsäure. — Die Verbindungen jenes Radicals heifsen Nitranide.

Durch die Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure verliert jene Hypothese ihren Werth. *Wp.*

Nitranide s. d. Art. Nitran.

Nitranidin syn. mit Xyloidin.

Nitricum nannte Berzelius einen hypothetischen Körper, welcher, nach seiner Meinung, mit Sauerstoff verbunden den Stickstoff bildete. Diese Ansicht ist jetzt aufgegeben. *Wp.*

Nitrile, Nitryle [1]), sind Stickstoffverbindungen, nach der Formel $C_n H_m$ [1]) N zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Ammoniaksalzen oder den Amiden der Säuren, $C_n H_m O_3$, unter Abscheidung von 4 Aeq. oder 2 Aeq. Wasser: $(NH_4O \cdot C_n H_m O_3) - 4HO$ oder $(NH_2 \cdot C_n H_m O_2) - 2HO = C_n H_m N$. Die Abscheidung des Wassers erfolgt zuweilen durch blofses Erhitzen des Ammoniaksalzes für sich (Benzonitril, Cuminonitril), theils erst beim Behandeln der Salze oder der Amide mit wasserfreier Phosphorsäure (Acetonitril), oder wenn die Dämpfe der genannten Verbindungen über glühenden Kalk oder Baryt geleitet werden.

Identisch mit den Nitrilen, welche aus den Ammmoniaksalzen der Säuren ($C_n H_m O_3$) erhalten werden, sind die Cyanverbindungen der Aetherradicale ($C_{n-2} H_m$), welche 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die Säuren der Ammoniaksalze; so ist das Acetonitril ($C_4 H_3 N$) identisch mit dem Cyanmethyl ($C_2 H_3 Cy$). Hiernach entstehen die Nitrile also auch durch Verbindung von Cyan mit den Aetherradicalen, so bei der Destillation von einem ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium.

Bis jetzt kennen wir nur Nitrile der Säuren $C_n H_m O_3$.

Die Nitrile sind flüchtige Körper, ihr Siedepunkt liegt um 49° bis 50° niedriger als der der Säuren, woraus sie entstanden sind. Sie zerfallen bei Einwirkung starker Basen oder Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Ammoniak und die Säure $C_n H_m O_3$; die Producte sind dieselben, ob das Nitril aus dem Ammoniaksalz der Säure selbst, oder aus dem Aetherradical ($C_{n-2} H_m$) durch Vereinigung mit Cyan gebildet ist. Der Benzonitril ($C_{14} H_5 N$) zerfällt in Benzoësäure ($C_{14} H_5 O_3$) und Ammoniak; das Acetonitril oder Cyanmethyl ($C_4 H_3 N$) giebt Essigsäure ($C_4 H_3 O_3$) und Ammoniak; das Cyanamyl (Capronitril) giebt Capronsäure ($C_{12} H_{11} O_3$) und Ammnoiak. Es ist noch ungewiss, ob es gelingen wird, wie Dumas glaubte, bei dieser Zersetzung der Nitrile durch eine Base, auf der einen Seite ein Cyanmetall, auf der ande-

[1]) m ist hier zuweilen n — 1, kann jedoch auch einen anderen Werth haben.

ren Seite einen Alkohol zu erhalten, eine Zersetzung, die nach folgendem Schema stattfinden würde:

$$\underbrace{C_n H_m N}_{\text{Nitril.}} + \underbrace{MO \,.\, HO}_{\text{Metalloxydhydrat.}} = \underbrace{C_{n-2} H_m O \,.\, HO}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{M\mathrm{Cy}}_{\text{Cyanmetall.}}$$

Kalium zersetzt die meisten Nitrile unter Bindung von Cyankalium und Abscheidung von Aethyl, Methyl u. s. w., welche letztere aber häufig in Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zerfallen.

Das Benzonitril wird nicht leicht durch Kalium zersetzt. Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einigen Nitrilen; die Verbindungen sind in der Zusammensetzung analog den Amiden, in denen aber der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. — Dem Verhalten nach, so wie nach der Entstehung, sind Cyan und Cyanwasserstoff die Anfangsglieder der Reihe der Nitrile, sie entstehen durch Zersetzung von oxalsaurem oder ameisensaurem Ammoniak in der Hitze, unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{(NH_4 O \,.\, C_2 O_3)}_{\text{Oxals. Ammoniak.}} - 4 HO = \mathrm{Cy}; \text{ oder } \underbrace{(NH_4 O \,.\, C_2 HO_3)}_{\text{Ameisens. Ammoniak.}} - 4 HO = H\mathrm{Cy}$$

Dem Verhalten wie der Entstehung nach, muss man aber auch die Nitrile als Cyanverbindungen betrachten, worauf Frankland, Kolbe und Dumas aufmerksam gemacht haben. Hierfür spricht die Identität des aus essigsaurem Ammoniak dargestellten Acetonitrils ($C_4 H_3 N$) mit dem Cyanmethyl ($C_2 H_3 \mathrm{Cy}$), das Zerfallen des Cyanäthyls ($C_4 H_5 \mathrm{Cy}$) in Propionsäure ($C_6 H_5 O_3$) und Ammoniak, des Cyanamyls ($C_{10} H_{11} \mathrm{Cy}$) in Capronsäure ($C_{12} H_{11} O_3$) und Ammoniak. Diesem Verhalten nach betrachtet Kolbe weiter die Säuren $C_n H_m O_3$ (die fetten Säuren, die Benzoësäure, Cuminsäure u. s. w.) als die Oxyde kohlenstoffgepaarter Radicale von der allgemeinen Formel: $(C_{n-2} H_m)^\frown C_2$.

Betrachtet man die Nitrile als Cyanverbindungen, und Cyanwasserstoff als das erste Glied in der Reihe der Nitrile, so hat man weiter:

Acetonitril oder Cyanmethyl	$= C_2 H_3 \,.\, \mathrm{Cy}$
Cyanäthyl	$= C_4 H_5 \,.\, \mathrm{Cy}$
Butyronitril	$= C_6 H_7 \,.\, \mathrm{Cy}$
Valeronitril	$= C_8 H_9 \,.\, \mathrm{Cy}$
Cyanamyl	$= C_{10} H_{11} \,.\, \mathrm{Cy}$
Benzonitril	$= C_{12} H_5 \,.\, \mathrm{Cy}$
Cumonitril	$= C_{18} H_{11} \,.\, \mathrm{Cy}$.

Fe.

Nitrobenzid s. Benzol, Abkömmlinge.

Nitrobenzinsäure s. Benzoësäure, Substitutionsproducte.

Nitrobenzol, -phenylsäure, -salicylsäure etc.

[1]) Literatur. Fehling: Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX, S. 91; Pharm. Centralbl. 1844, S. 135. — Frankland und Kolbe: Annal. der Chem. u. Pharm. LXV, S. 288; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 301; Pharm. Centralbl. 1847, S. 810; Phylosoph. Magaz. [3] XXXI, p. 266; Chem. society Mem. III, p. 386; Journ. de Pharmac. et de Chim. [3] XIV, p. 294. — Dumas: Compt. rend. de l'acad. XXV, p. 383, 442, 473, 656; Pharm. Centralbl. 1847, S. 813, 824; und 1848, S. 121; Annal. der Chem. u. Pharm. LXIV, S. 332. — Cahours: Compt. rend. de l'acad. XXVII, p. 239; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 354; Pharm. Centralbl. 1848, S. 780. — Brazier u. Gossleth: Annal. der Chem. u. Pharm. LXXV, S. 250; Pharm. Centralbl. 1851, S. 289.

s. unter Benzol, Phenylsäure, Salicylsäure, Substitutionsproducte derselben.

Nitrochloroniceïnsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloroniceïnsäure entstandene Nitrosäure (s. unter Niceïnsäure: Chloroniceïnsäure, Verwandlungen durch Salpetersäure).

Nitrochloronicen entsteht bei der Behandlung von Chloronicen (s. unter Niceïnsäure: Chloroniceïnsäure, Verwandlungen durch Baryt) mit Salpetersäure.

Nitroferrocyanide. Nitroprusside[1]). Diese Verbindungen sind zuerst von Playfair 1849 rein dargestellt worden. Das in denselben enthaltene gemeinschaftliche Radical ist höchst wahrscheinlich, nach Gerhardt, $Fe_2 Cy_5 NO_2$; es verbindet sich mit 2 Aeq. Wasserstoff oder 2 Aeq. Metall, so dass die Verbindungen $Fe_2 Cy_5 NO_2 R_2$ sind. Seine Wasserstoffverbindung entsteht durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die entsprechende Ferridcyanverbindung und zwar, indem 1 Aeq. Ferridcyanwasserstoff sich mit 1 Aeq. Stickoxyd zerlegt, unter Bildung von 1 Aeq. Nitroferrocyanwasserstoff und 1 Aeq. Cyanwasserstoff (Gerhardt).

$$\underbrace{H_3 . C_{12} N_6 Fe_2}_{\text{Ferridcyanwasserstoff.}} + NO_2 = \underbrace{H_2 . C_{10} N_5 Fe_2 NO_2}_{\text{Nitroferrocyanwasserstoff.}}, + \underbrace{H C_2 N}_{\text{Blausäure.}}$$

Playfair hatte für das Nitroferrocyan die weniger wahrscheinliche Formel: $Fe_5 Cy_{12} N_3 O_3 + 5 R$ gegeben, und glaubte diese Verbindungen betrachten zu können als Ferrocyanide enthaltend, in welchen der fünfte Theil des Cyans durch Stickoxydul ersetzt ist: $\left(Fe_5 \begin{matrix} Cy_{12} \\ (NO)_3 \end{matrix}\right\}$. Diese Formel stimmte nach seiner Ansicht am besten mit seinen Analysen. Er hält jedoch selbst für sehr möglich, dass sich die einfachere Formel $\left(Fe_2 \begin{matrix} Cy_5 \\ NO \end{matrix}\right\}$ als richtig erweisen würde. Diese letztere unterscheidet sich von der Formel Gerhardt's nur durch 1 Aeq. Sauerstoff, oder dadurch, dass nach Gerhardt's Formel in der Verbindung 1 Aeq. Stickoxyd, nach Playfair 1 Aeq. Stickoxydul enthalten ist. Kyd bestätigte die einfachere Formel Playfair's durch eine Analyse des Nitroferrocyannatriums. Wir dürfen wohl die ursprüngliche Formel Playfair's, als wenig wahrscheinlich, bei Seite lassen, dann haben wir für Nitroferrocyan: $Fe_2 Cy_5 NO$ (Playfair und Kyd) oder: $Fe_2 Cy_5 NO_2$ (Gerhardt). Welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, geht aus dem vorhandenen Analysen nicht unzweifelhaft hervor, da die Verbindungen mehr oder weniger leicht sich zersetzen und man daher nicht sicher ist, dass sie ganz frei von fremden Beimengungen sind.

[1]) Literatur. Playfair: Philosoph. Transactions 1849, II, p. 477. Philosoph. Magazine [3], XXXVI, p. 197, 271, 348. Annalen der Chemie u. Pharm. LXXIV, S. 317. Journ. für prakt. Chem. L, S. 36. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 292. Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 170 u. 262. — Gerhardt: Laurent et Gerhardt's Compt. rend. 1850, p. 147. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1849, S. 300. — Kyd: Annalen der Chemie und Pharm. LXXIV, S. 340. Philosoph. Magazin XXXVII, S. 289. — Journal für prakt. Chem. LI, S. 315. Liebig und Kopp's Jahresbericht 1850, S. 359. — Barreswil: Journ. de pharm. et de Chimie [3] XVII, p. 441. Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1850, S. 359.

Doch stimmt die Gerhardt'sche Formel besser mit den vorhandenen Analysen als die zweite; ist sie die richtige, so muss sich Blausäure neben Nitroferrocyanwasserstoff bilden; Playfair hat nur die Bildung von Cyan, Cyansäure und Stickgas bemerkt, das müssten dann secundäre Zersetzungsproducte seyn. Wäre die zweite Formel von Playfair und Kyd die richtige, so müsste sich aus Ferridcyanwasserstoff und Stickoxyd nur Nitroferrocyanwasserstoff, Cyan und Wasser bilden:

$$\underbrace{H_3 . C_{12} N_6 Fe_2}_{\text{Ferridcyanwasserstoff.}} + NO_2 = \underbrace{H_2 . C_{10} H_5 Fe_2 NO}_{\text{Nitroferrocyanwasserstoff.}} + C_2 N + HO$$

Weitere Untersuchungen, besonders über die Zerlegungsproducte, müssen erst die Formel unzweifelhaft feststellen. Da die Gerhardt'sche Formel den vorhandenen Analysen am besten entspricht, so stellen wir dieselbe als die wahrscheinlichere voran.

Dass Salpetersäure verändernd auf Ferrocyanverbindungen einwirkt, war schon früher bemerkt worden; Thomson beobachtete zuerst, dass gelbes Blutlaugensalz, mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, dasselbe zerlege unter Entwickelung von Stickstoff, Stickoxyd, Kohlensäure und Cyan, während die rückständige Lösung ein Eisenoxydsalz und salpetersaures Kali enthält. Döbereiner gab an, dass Blutlaugensalz, mit nicht zu starker Salpetersäure erhitzt, vor der vollständigen Zersetzung eine kaffeebraune Flüssigkeit gebe, die Eisenoxydulsalze blau fälle. — L. Gmelin studirte die Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium näher; er fand, dass die unter Entwickelung von Cyan und Kohlensäure sich bildende dunkelbraune Lösung neben Salpeter einen eigenthümlichen, beim Verdampfen als braunes Extract zurückbleibenden Körper enthält; er bemerkte, dass die Lösung, mit Alkali neutralisirt, nach dem Absetzen des Eisenoxydhydrats, durch ein Schwefelalkalimetall eine prächtige Purpurfarbe, die später in Blau übergeht, bekommt; dass ferner die alkalische Flüssigkeit auch durch schweflige Säure röthlich gefärbt werde. Auch Campbell versuchte die Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz, er bemerkte nur die Entwickelung von Cyan und Stickoxydgas; Smee endlich fand, dass bei der Einwirkung der Säure auf das genannte Salz Ferridcyankalium entstehe.

Playfair hat durch seine Versuche dargethan, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium in der Wärme sich im Anfang neben Cyan und Kohlensäure auch Stickoxydgas bildet, dass später aber nur die beiden ersten Gase sich entwickeln. Stickoxydgas wirkt auf Ferrocyankalium oder ähnliche Ferrocyanverbindungen nicht ein, wenn nicht vorher eine Säure zugesetzt ist, welche die Base aufnimmt und freie Ferrocyanwasserstoffsäure erzeugt, die dann von Stickoxyd leicht zersetzt wird. Auch von Cyankalium wird das Stickoxydgas aufgenommen, es bildet sich eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul eine Ferrocyanverbindung giebt, die mit löslichen Schwefelmetallen eine prächtige Purpurfarbe annimmt.

Wird Stickoxydgas in eine Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure geleitet, so entsteht zuerst, unter Entwickelung von Stickstoff, Ferridcyanwasserstoff:

$$\underbrace{4 (H_2 . Fe\, Cy_3)}_{\text{Ferrocyanwasserstoff.}} + NO_2 = \underbrace{2 (H_3 . Fe_2 Cy_6)}_{\text{Ferridcyanwasserstoff.}} + 2 HO + N.$$

Diese Lösung fällt die Eisenoxydulsalze blau und färbt die Eisenoxydsalze, ohne sie zu fällen. Wird weiter Stickoxyd in diese Lösung geleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an, der Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen ist weniger intensiv blau und zuletzt nur hellröthlich (lachsfarben); die mit Alkali neutralisirte Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Salz und Nitroferrocyanmetall. Wie das Stickoxyd die Ferridcyanwasserstoffsäure zersetzt, ist früher besprochen. Barreswill meint, dass nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure bei dieser Reaction auf das Ferrocyankalium zersetzend einwirke.

Die vortheilhafteste Methode der Darstellung ist immer durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Ferrocyankalium. Käufliche Salpetersäure wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und von dieser Säure dann so viel, als zur Sättigung von 63 Theilen trockenem kohlensauren Natron erforderlich ist, auf einmal zu 100 Thln. gepulvertem krystallisirten Blutlaugensalz gegossen (dies entspricht 5 Aeq. Säure auf 2 Aeq. Salz). Die Mischung nimmt ein milchiges Ansehen an, erwärmt sich und muss deshalb sorgfältig abgekühlt werden; das Salz löst sich mit kaffeebrauner Farbe auf und es findet eine reichliche Gasentwickelung Statt von Cyan und Kohlensäure, zuerst auch von Stickoxyd. Sobald das Salz gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, bis sie mit Eisenvitriol einen dunkelgrünen oder bläulichen Niederschlag giebt. Man lässt sie sodann langsam erkalten; dabei krystallisirt salpetersaures Kali, mit Oxamid gemengt, aus. Die kaffeebraune Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann gekocht, wobei ein grünlicher oder braun gefärbter Niederschlag sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth und enthält jetzt salpetersaures Natron neben Nitroferrocyannatrium, die sich durch Krystallisiren trennen lassen.

Statt mit kohlensaurem Natron kann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt werden, wenn man das Kalisalz darstellen will, was aber weniger gut krystallisirt. Kaustische Alkalien zum Sättigen anzuwenden, ist unzweckmäfsig, weil ein Ueberschuss derselben beim Kochen zersetzend auf das Nitroferrocyannatrium einwirkt. Auch weniger als 5 Aeq. Salpetersäure (auf 2 Aeq. Ferrocyankalium) bewirken die angegebene Zersetzung, selbst bei 1 Aeq. Salpetersäure erhält man noch Nitroferrocyanmetall, und sogar mehr als $^1/_5$ von dem, was bei Anwendung von 5 Aeq. Salpetersäure sich bildet; die absolut gröfste Ausbeute in Bezug auf das verwendete Blutlaugensalz erhält man jedoch bei Anwendung von 5 Aeq. Säure.

Bei Anwendung der gröfseren Menge Säure bildet sich viel mehr Kohlensäure, aber weniger Oxamid, als wenn weniger Säure genommen wird.

Wie aus dem Ferrocyankalium, wird auch aus dem Ferridcyankalium durch Einwirkung von Salpetersäure Nitroferrocyan gebildet.

Die Eigenschaften des Nitroferrocyans sind sehr charakterisch, und diese Verbindungen daher leicht zu erkennen; die Verbindungen des Radicals mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind rubinroth und mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich; diese Lösungen werden durch Alkohol nicht gefällt, die wässerigen Lösungen werden nicht durch die Salze von Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, oder Eisenoxyd niedergeschlagen; basische Bleisalze fällen sie weifs, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze röthlich weifs, Kobaltoxydulsalz fleisch-

farbig, Nickeloxydulsalz schmutzig weifs und Kupferoxydsalz hellgrün.

Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr beständig, ihre Lösungen werden weder an der Luft, noch bei Einwirkung von Wärme zersetzt, andere sind viel zersetzbarer; die Lösungen der Nitroferrocyanide von Ammonium, Baryum oder Calcium zersetzen sich langsam schon in der Kälte, schnell in der Wärme, wobei die Zersetzungsproducte zum Theil von dem noch unzersetztem Salz in Lösung erhalten werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die löslichen Nitroferrocyanide unter Abscheidung von Berlinerblau und Schwefel, und Bildung einer eigenthümlichen Schwefelverbindung. Auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls erhalten die gelösten Salze eine prächtige Purpurfarbe, welche sie leicht, selbst in geringer Menge, erkennen lässt, da die Färbung auch in grofser Verdünnung noch sichtbar ist. Durch diese intensive Färbung sind die Nitroferrocyanide das empfindlichste Reagens zur Erkennung selbst geringer Mengen von löslichen Schwefelmetallen; doch verschwindet die Purpurfarbe bald, da die Verbindung, die dieser Farbe angehört, sehr unbeständig ist. Man kann dieselbe in fester Form erhalten, wenn eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroferrocyannatrium mit dem 5 bis 6fachen Volum Alkohol versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefällt wird. Es scheiden sich am Boden der Lösung ölartige Tropfen ab; diese werden einige Mal mit Alkohol abgewaschen und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande ist die Masse, wenn unzersetzt, schön blau; beim Trocknen in der Wärme zersetzt der Körper sich jedesmal, zuweilen selbst auch beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; die zersetzte Masse ist ein schmutziggrünes Pulver; die unzersetzte blaue Masse löst sich mit blauer Färbung in Wasser. Diese Verbindung enthält $Fe_2\,Cy_5\,NO_4\,S\,Na_3\,H_2$, danach kann man sie wohl ansehen als eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroferrocyannatrium mit Schwefelnatrium und 2 Aeq. Wasser:

$$Na_2 . Fe_2\,Cy_5\,NO_2 + NaS + 2\,HO$$ [1]).

Da, nach Gregory's, Beobachtung Schwefelstickstoff durch ätzende Alkalien vorübergehend amethystartig gefärbt wird, so könnte hiernach die Schwefelverbindung möglicherweise den Schwefel als Schwefelstickstoff enthalten, und wäre dann: $Na_2 . Fe_2\,Cy_5\,NSO + NaO + 2\,HO$ (Playfair).

Die schön gefärbte Lösung dieser Verbindung wird durch Eisenoxydulsalze prächtig purpurfarben gefällt, der Niederschlag zersetzt sich aber beim Auswaschen; Bleisalze fällen die Lösung der Natriumverbindung bräunlichgelb, Kupfersalze braun, die Niederschläge sind schon Zersetzungsproducte.

[1]) Diese Formel passt auf die gefundenen Zahlen besser, als die Formel von Playfair mit Fe_5, oder die von Kyd (mit NO statt NO_2), die obige Formel giebt:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2	17,6	16,8
C_{10}	18,8	17,0 bis 17,5
N_6	26,3	
Na_3	21,6	21,3 bis 23,8
S	5,0	5,5 bis 5,9
H_2	0,6	0,7 bis 0,8
O_4	10,1	
	100,0	

Diese Lösung fällt die Eisenoxydulsalze blau und färbt die Eisenoxydsalze, ohne sie zu fällen. Wird weiter Stickoxyd in diese Lösung geleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Färbung an, der Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen ist weniger intensiv blau und zuletzt nur hellröthlich (lachsfarben); die mit Alkali neutralisirte Flüssigkeit enthält dann salpetersaures Salz und Nitroferrocyanmetall. Wie das Stickoxyd die Ferridcyanwasserstoffsäure zersetzt, ist früher besprochen. Barreswill meint, dass nicht Stickoxyd, sondern salpetrige Säure bei dieser Reaction auf das Ferrocyankalium zersetzend einwirke.

Die vortheilhafteste Methode der Darstellung ist immer durch Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Ferrocyankalium. Käufliche Salpetersäure wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und von dieser Säure dann so viel, als zur Sättigung von 63 Theilen trockenem kohlensauren Natron erforderlich ist, auf einmal zu 100 Thln. gepulvertem krystallisirten Blutlaugensalz gegossen (dies entspricht 5 Aeq. Säure auf 2 Aeq. Salz). Die Mischung nimmt ein milchiges Ansehen an, erwärmt sich und muss deshalb sorgfältig abgekühlt werden; das Salz löst sich mit kaffeebrauner Farbe auf und es findet eine reichliche Gasentwickelung Statt von Cyan und Kohlensäure, zuerst auch von Stickoxyd. Sobald das Salz gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, bis sie mit Eisenvitriol einen dunkelgrünen oder bläulichen Niederschlag giebt. Man lässt sie sodann langsam erkalten; dabei krystallisirt salpetersaures Kali, mit Oxamid gemengt, aus. Die kaffeebraune Mutterlauge wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann gekocht, wobei ein grünlicher oder braun gefärbter Niederschlag sich abscheidet; das Filtrat ist rubinroth und enthält jetzt salpetersaures Natron neben Nitroferrocyannatrium, die sich durch Krystallisiren trennen lassen.

Statt mit kohlensaurem Natron kann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt werden, wenn man das Kalisalz darstellen will, was aber weniger gut krystallisirt. Kaustische Alkalien zum Sättigen anzuwenden, ist unzweckmäfsig, weil ein Ueberschuss derselben beim Kochen zersetzend auf das Nitroferrocyannatrium einwirkt. Auch weniger als 5 Aeq. Salpetersäure (auf 2 Aeq. Ferrocyankalium) bewirken die angegebene Zersetzung, selbst bei 1 Aeq. Salpetersäure erhält man noch Nitroferrocyanmetall, und sogar mehr als $^1/_5$ von dem, was bei Anwendung von 5 Aeq. Salpetersäure sich bildet; die absolut gröfste Ausbeute in Bezug auf das verwendete Blutlaugensalz erhält man jedoch bei Anwendung von 5 Aeq. Säure.

Bei Anwendung der gröfseren Menge Säure bildet sich viel mehr Kohlensäure, aber weniger Oxamid, als wenn weniger Säure genommen wird.

Wie aus dem Ferrocyankalium, wird auch aus dem Ferridcyankalium durch Einwirkung von Salpetersäure Nitroferrocyan gebildet.

Die Eigenschaften des Nitroferrocyans sind sehr charakterisch, und diese Verbindungen daher leicht zu erkennen; die Verbindungen des Radicals mit Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium sind rubinroth und mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich; diese Lösungen werden durch Alkohol nicht gefällt, die wässerigen Lösungen werden nicht durch die Salze von Quecksilberoxyd, Zinnoxydul, oder Eisenoxyd niedergeschlagen; basische Bleisalze fällen sie weifs, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze röthlich weifs, Kobaltoxydulsalz fleisch-

farbig, Nickeloxydulsalz schmutzig weiſs und Kupferoxydsalz hellgrün.

Einige Nitroferrocyanverbindungen sind sehr beständig, ihre Lösungen werden weder an der Luft, noch bei Einwirkung von Wärme zersetzt, andere sind viel zersetzbarer; die Lösungen der Nitroferrocyanide von Ammonium, Baryum oder Calcium zersetzen sich langsam schon in der Kälte, schnell in der Wärme, wobei die Zersetzungsproducte zum Theil von dem noch unzersetztem Salz in Lösung erhalten werden.

Schwefelwasserstoff zersetzt die löslichen Nitroferrocyanide unter Abscheidung von Berlinerblau und Schwefel, und Bildung einer eigenthümlichen Schwefelverbindung. Auf Zusatz eines löslichen Schwefelmetalls erhalten die gelösten Salze eine prächtige Purpurfarbe, welche sie leicht, selbst in geringer Menge, erkennen lässt, da die Färbung auch in groſser Verdünnung noch sichtbar ist. Durch diese intensive Färbung sind die Nitroferrocyanide das empfindlichste Reagens zur Erkennung selbst geringer Mengen von löslichen Schwefelmetallen; doch verschwindet die Purpurfarbe bald, da die Verbindung, die dieser Farbe angehört, sehr unbeständig ist. Man kann dieselbe in fester Form erhalten, wenn eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroferrocyannatrium mit dem 5 bis 6fachen Volum Alkohol versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium gefällt wird. Es scheiden sich am Boden der Lösung ölartige Tropfen ab; diese werden einige Mal mit Alkohol abgewaschen und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustande ist die Masse, wenn unzersetzt, schön blau; beim Trocknen in der Wärme zersetzt der Körper sich jedesmal, zuweilen selbst auch beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur; die zersetzte Masse ist ein schmutziggrünes Pulver; die unzersetzte blaue Masse löst sich mit blauer Färbung in Wasser. Diese Verbindung enthält $Fe_2\,Cy_5\,NO_4\,S\,Na_3\,H_2$, danach kann man sie wohl ansehen als eine Verbindung von 1 Aeq. Nitroferrocyannatrium mit Schwefelnatrium und 2 Aeq. Wasser:

$$Na_2 . Fe_2\,Cy_5\,NO_2 + NaS + 2\,HO$$ [1]).

Da, nach Gregory's, Beobachtung Schwefelstickstoff durch ätzende Alkalien vorübergehend amethystartig gefärbt wird, so könnte hiernach die Schwefelverbindung möglicherweise den Schwefel als Schwefelstickstoff enthalten, und wäre dann: $Na_2 . Fe_2\,Cy_5\,NSO + NaO + 2\,HO$ (Playfair).

Die schön gefärbte Lösung dieser Verbindung wird durch Eisenoxydulsalze prächtig purpurfarben gefällt, der Niederschlag zersetzt sich aber beim Auswaschen; Bleisalze fällen die Lösung der Natriumverbindung bräunlichgelb, Kupfersalze braun, die Niederschläge sind schon Zersetzungsproducte.

[1]) Diese Formel passt auf die gefundenen Zahlen besser, als die Formel von Playfair mit Fe_5, oder die von Kyd (mit NO statt NO_2), die obige Formel giebt:

	Berechnet:	Gefunden:
Fe_2	17,6	16,8
C_{10}	18,8	17,0 bis 17,5
N_6	26,3	
Na_3	21,6	21,3 bis 23,8
S	5,0	5,5 bis 5,9
H_2	0,6	0,7 bis 0,8
O_4	10,1	
	100,0	

Die wässerige Lösung des Nitroferrocyan-Schwefelnatriums färbt sich bald roth, es fällt dann Eisenoxydhydrat und Schwefel nieder, und die entfärbte Flüssigkeit enthält Ferrocyannatrium, Schwefelcyannatrium und salpetrigsaures Natron, zugleich entsteht Ammoniak, Blausäure und etwas Stickstoffgas; die in der Kälte langsam stattfindende Zersetzung geht beim Kochen augenblicklich vor sich.

Kaustisches Kali oder Natron zersetzt das Nitroferrocyanid, die Lösung wird orange und enthält ein basisches, leicht zerlegbares Nitroferrocyanid; sie zersetzt sich beim Kochen vollständig unter Bildung von Ferrocyanmetall, salpetrigsaurem Alkali und Stickstoff.

Ammoniak zersetzt auch die neutralen Nitroferrocyanide schon in der Kälte, dabei bildet sich eine schwarze, unlösliche Verbindung und Stickgas entweicht.

Berlinerblau löst sich in manchen Nitroprussidsalzen mit blauer Farbe; im Ueberschuss entzieht es den Lösungen einen Theil des gelösten Salzes; durch Kochen mit Wasser wird dieses Salz ihm wieder entzogen.

Schweflige Säure, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zeigen keine merkliche Reaction auf die Nitroprusside; auch ein Strom von Chlorgas scheint die Lösungen nicht zu verändern; concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie jedoch vollständig, es zeigt sich dabei während der Einwirkung die purpurne Färbung, wie sie durch Schwefelalkalimetalle hervorgebracht wird.

N i t r o f e r r o c y a n a m m o n i u m: $(NH_4)_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 5$ aq. Die Ammoniumverbindung wird durch Versetzen des Nitroferrocyaneisens mit Ammoniak erhalten, es scheidet sich Eisenoxyd ab und etwas Stickstoff entweicht; die rothe Lösung giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe ein schwierig krystallisirbares Salz, wahrscheinlich Nitroferrocyanammonium, das auch getrocknet in der Wärme sich leicht zersetzt und blau wird; dieses Salz konnte so nicht rein genug zur Analyse erhalten werden. — Wird die Lösung desselben erhitzt, so scheidet sich etwas Berlinerblau ab und aus dem Filtrat erhält man beim Abdampfen dunkelrothe, schwarz scheinende, rhombische Krystalle ($\infty P \cdot \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot 0P$; die Neigung von $\infty P : \infty P = 91^0 56'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 69^0 45'$). Das Salz ist leicht in Wasser löslich und selbst etwas zerfliefslich, es verliert im Wasserbade 5 Aeq. oder 15 bis 16 Proc. Wasser (auch Ammoniak?).

N i t r o f e r r o c y a n b a r y u m: $Ba_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 4 HO + 8$ aq. (G e r h a r d t); $Ba_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 15 HO + 20$ aq. (P l a y f a i r). Zur Darstellung des Salzes wird Nitroferrocyankupferlösung durch kaustischen Baryt gefällt, so aber, dass ein Ueberschuss des letzteren vermieden wird. Aus dem dunkelrothen Filtrat krystallisiren beim Verdampfen im Vacuum dunkelrothe quadratische Krystalle ($P \cdot 0P \cdot \infty P \infty$; $P : P$ in den Endkanten $= 120^0 30'$; $P : 0P = 135^0 25'$). Das Salz verliert bei 100^0 8 Aeq. oder 15 Proc. Wasser, ist in Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich; die wässerige Lösung wird beim Kochen zersetzt unter Bildung eines braunen, eisenoxydähnlichen, barythaltigen Niederschlags; das Filtrat von diesem Niederschlag giebt beim Abdampfen Krystalle von gleicher Form wie das normale Barytsalz, aber von verschiedener und unter sich wechselnder Zusammensetzung.

N i t r o f e r r o c y a n e i s e n: $Fe_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2 HO + 8$ aq.; $Fe_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 8 HO + 20$ aq. Dieses unlösliche Salz schei-

det sich ab, wenn ein lösliches Nitroferrocyanmetall mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt wird; der Niederschlag entsteht in verdünnten Lösungen erst allmälig, ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich, in Wasser, welches freie Säuren enthält, löst es sich; kaustische Alkalien zersetzen das Salz und bilden wieder lösliches Nitroferrocyanmetall. Bei 100° verliert das Salz 20 bis 21 Proc. Wasser, entsprechend 8 Aequivalenten.

Nitroferrocyankalium: $K_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + HO + 4$ aq.; $Fe_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 3 HO + 12$ aq. Das Nitroprussidkalium kann direct aus der Flüssigkeit, die durch Kochen von Salpetersäure mit Ferrocyankalium erhalten ist, durch Sättigen mit kohlensaurem Kali und Umkrystallisiren erhalten werden; reiner erhält man es, wenn Nitroferrocyankupfer mit kaustischem Kali zersetzt wird, so dass noch ein kleiner Theil des Kupfersalzes unzerlegt bleibt. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar, es scheidet sich leicht amorph aus. Die dunkelrothen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an, mit vorherrschenden Flächen $\infty P \cdot (\infty P \infty) \cdot - P \cdot - P \infty \cdot (\frac{1}{2} P \infty)$; $\infty P : (\infty P \infty) = 130^{0} 14'$; $- P : (\infty P \infty) = 125^{0} 55'$; $- P \infty$ zur Hauptachse $= 57^{0} 56'$:. — Das rothe, etwas zerfliefsliche Salz wird am Licht grünlich; es löst sich bei $+ 16^{0}$ in seinem gleichen Gewicht Wasser; die Lösung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Abscheidung von Berlinerblau; die frische Lösung wird durch Wasserstoff, Chlor oder schweflige Säure weder in der Kälte, noch in der Wärme verändert. Bei 100° verliert das krystallisirte Salz 12 Procent Wasser = 4 Aequivalenten.

Basisches Nitroferrocyankalium: $K_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2(KO . HO)$; oder nach Playfair: $K_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 4(KO . HO) + 4 HO$, entsteht bei Einwirkung von freiem kaustischen Kali auf das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird eine concentrirte wässerige Lösung von Nitroferrocyankalium mit dem doppelten Volum Alkohol gemengt und dann mit Kalilauge versetzt; es fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren mit Alkohol abgewaschen, zwischen Fliefspapier abgepresst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die so dargestellte basische Verbindung ist nie ganz frei von neutralem Nitroferrocyankalium oder von anhängendem kaustischen Kali, welches sich nicht vollständig durch Auswaschen entfernen lässt.

Das Nitroferrocyankalium-Kali ist ein hellgelber, etwas krystallinischer Körper, leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch; in Alkohol löst es sich wenig. Die wässerige Lösung des Salzes fällt Bleisalze hellgelb, Eisensalze gelblich braun und Kupfersalze braun. Säuren entziehen der Verbindung das Kalihydrat und bilden neutrales Nitroferrocyankalium. Durch Kochen wird die wässerige, alkalische Lösung vollständig zerlegt, es bildet sich Ferrocyankalium, salpetrigsaures Kali neben Spuren von oxalsaurem Kali (?), Stickstoffgas entweicht und Eisenoxyd scheidet sich ab. Selbst beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure zersetzt sie sich, unter Ausscheidung von Eisenoxyd und Entweichung eines Gases, welches die Schwefelsäure roth färbt.

Beim Erhitzen des trockenen basischen Salzes in einer Glasröhre bildet sich Stickgas und Ammoniakgas, während ein schwarzer Rück-

stand bleibt, dessen wässerige Lösung alkalisch ist und Ferrocyankalium enthält.

Nitroferrocyancalcium: $Ca_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 . 2HO + 6$ aq.; $Ca_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 . 5HO + 15$ aq. Das Salz wird durch Zersetzung des Eisen- oder Kupfersalzes mit Kalkmilch dargestellt, wobei aber ein kleiner Ueberschuss der Eisen- oder Kupferverbindung bleiben muss; die rothe Flüssigkeit setzt auch beim langsamen Verdampfen etwas Berlinerblau ab; bei hinlänglicher Concentration bilden sich dunkelrothe, glänzende monoklinometrische Krystalle: $\infty P . \infty P\infty . OP$.; die Neigung von $\infty P\infty : OP = 82^0$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = (annähernd) 140^0.

Das Salz ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht leicht rein zu erhalten; es verliert bei 100^0 6 Aequivalente, oder nahe 18 Procent Wasser; ist sehr leicht in Wasser löslich.

Nitroferrocyankupfer: $Cu_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 4$ aq.; $Cu_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + HO + 10$ aq. Dieses Salz wird durch Fällen von Nitroferrocyannatrium mit einem gelösten Kupferoxydsalz erhalten; es ist ein hellgrünlicher, im Licht schiefergrau werdender Niederschlag, der sich gut auswaschen lässt, da er in kaltem Wasser, wie in Alkohol unlöslich ist, auch in heifsem Wasser ist er kaum löslich; durch kaustisches Alkali wird er zersetzt, unter Abscheidung von Kupferoxyd und Bildung eines löslichen Nitroferrocyanmetalls. Das Salz verliert bei 100^0 11 Proc., d. i. 4 Aeq. Wasser.

Nitroferrocyannatrium: $Na_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 4 HO$; $Na_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 10 HO$. Das Nitroferrocyannatrium kann durch Zersetzung der Kupfer- oder Eisenverbindung mittelst kaustischen Natrons erhalten werden; es wird zweckmäfsig dargestellt durch Sättigen der mit Salpetersäure und aus Blutlaugensalz erhaltenen braunen Lösung mit kohlensaurem Natron; die Lösung enthält dann salpetersaures Natron neben Nitroferrocyannatrium; wird sie auf dem Sandbad eingedampft, so scheiden sich beim Abdampfen rothe, prismatische Krystalle aus, welche sogleich von der warmen Lösung getrennt, in warmem Wasser gelöst und durch Abkühlen krystallisirt werden. Da die Natriumverbindung gut krystallisirt und leichter als ein anderes der Nitroferrocyanide, so kann man es von salpetersauren Salzen vollständig reinigen; man stellt daher aus der ursprünglichen salpetersauren Lösung zweckmäfsig zuerst das Nitroferrocyannatrium dar, um daraus weiter, durch Zersetzung mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, die anderen Verbindungen zu erhalten.

Dieses Salz krystallisirt in rubinrothen, monoklinometrischen Prismen, mit vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \bar{P}\infty . \infty \breve{P}\infty . \bar{P}\infty . \breve{P}\infty$. Die Neigung von $\infty P : \infty P = 105^0 17'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 136^0 32'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 124^0 52'$.

Das Salz sieht dem aus alkalischer Lösung krystallisirten Ferridcyankalium ähnlich; es ist luftbeständig; bei $+ 16^0$ löst es sich in $2^1/_2$ Theilen Wasser, in der Siedhitze ist es löslicher; es scheint bei einer dazwischen liegenden Temperatur weniger löslich zu seyn, da es beim Verdampfen auf dem Sandbade in der Wärme leicht krystallisirt, während es beim Abkühlen der siedenden Lösung weniger Neigung zur Krystallisation zeigt. Das lufttrockene Salz verändert sein Gewicht bei 100^0 nicht.

Nitroferrocyansilber: $Ag_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + aq.$; $Ag_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 2 aq.$ (Playfair). Das Silbersalz wird erhalten durch Fällen einer löslichen Nitroferrocyanverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, der Niederschlag ist, getrocknet, fleischfarben, verliert über 100° 1 Aeq. Wasser. Es ist in Wasser, Alkohol und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in Ammoniak; aus dieser Lösung krystallisirt Nitroferrocyan-Silber-Ammoniak in weifsen Krystallen, die in Wasser unlöslich sind, aber von demselben zersetzt werden in Ammoniak und unlösliches Nitroferrocyansilber. Durch Kochen mit Ammoniak wird die Silberverbindung vollständig umgewandelt, auch die fixen, kaustischen Alkalien zersetzen es unter Abscheidung von Silberoxyd und Bildung löslicher Nitroferrocyaniden. Salzsäure zerlegt sich mit der Silberverbindung in Chlorsilber und Nitroferrocyanwasserstoff.

Nitroferrocyanwasserstoff: $H_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + 2 HO.$; $H_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 6 HO$ (Playfair). Die freie Säure wird durch vorsichtiges Zersetzen der Silberverbindung mit Salzsäure, oder der Baryumverbindung mit Schwefelsäure erhalten; die rothe, stark saure Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei man dunkelrothe Krystalle erhält. Die trockene Säure verändert sich bei 100° nicht, verliert etwas Wasser, wahrscheinlich nur hygroskopisches, ist sehr zerfliefslich, und in Wasser, wie in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bald schon in der Kälte unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung von Eisenoxyd; die durch Verdampfen aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle des Nitroferrocyanwasserstoffs enthalten einen fremden Körper, wahrscheinlich Cyaneisen. Beim Sieden wird die wässerige Lösung sogleich zersetzt.

Nitroferrocyanzink: $Zn_2 . Fe_2 Cy_5 NO_2 + HO$; $Zn_5 . Fe_5 Cy_{12} (NO)_3 + 2 HO$. Das Zinksalz wird dargestellt durch Fällen von Nitroferrocyannatrium mit einem löslichen Zinksalz; es ist ein hellröthliches Salz, welches sich kaum in kaltem, und auch nur wenig in heifsem Wasser löst und durch kaustische Alkalien zersetzt wird. *Fe.*

Nitrogenium i. e. Stickstoff.

Nitrolin, von Nitrogenium und lignum, nennt Herrmann [1]) einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des faulen Holzes, welcher auf die Art dargestellt wird, dass man das faule Holz pulvert, in Leinen eingeschlagen unter Wasser knetet und den aus dem Wasser sich bildenden Absatz mit kohlensaurem Kali auskocht. Dabei bleibt das Nitrolin zurück. Es besteht aus 57,2 Proc. Kohlenstoff, 6,3 Proc. Wasserstoff, 24,3 Proc. Sauerstoff und 12,2 Proc. Stickstoff, ist braun, ohne Geschmack, hornartig und löst sich weder in Wasser, noch in Säuren und Alkalien.

Später hat Herrmann [2]) noch ein anderes Nitrolin gefunden, aus 57,1 Proc. Kohlenstoff, 6,0 Proc. Wasserstoff, 32,9 Proc. Sauerstoff und 4,0 Proc. Stickstoff zusammengesetzt, welches viel häufiger seyn soll. *Wp.*

Nitromarinsäure s. Pimarsäure.

Nitromesidin. Eine von Maule 1849 entdeckte organische

[1]) Journ. für prakt. Chem. XXIII, S. 379.
[2]) Journ. für prakt. Chem. XXVII, S. 165.

Base [1]). Ihre Zusetzung wird durch die Formel: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N$ ausgedrückt; sie ist also dem Nitrocumidin isomer. Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das dem Binitrocumol isomere Binitromesitylol: $(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\2\,NO_4\end{matrix}\right.)$, wobei wie bei ähnlichen Reductionen H_2N an die Stelle von NO_4 tritt, welche Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfolgt.

Zur Darstellung des Nitromesidins wird Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Binitromesitylol geleitet; die Flüssigkeit färbt sich und setzt nach und nach bedeutende Mengen Schwefel ab, wobei der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwindet. Die Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure versetzt, wobei sich neue Portionen Schwefel abscheiden; aus dem Filtrat fällt man durch Kali oder Ammoniak unreines Nitromesidin als einen gelben Niederschlag. Um die Base von etwas anhängendem Schwefel zu reinigen, wird sie einige Mal in Salzsäure gelöst, und durch Kali oder Ammoniak daraus gefällt, und zuletzt noch ein oder zwei Mal aus Alkohol krystallisirt.

Das Nitromesidin krystallisirt in langen, nadelförmigen, goldgelben Krystallen; schmilzt schon unter 100⁰ zu einer, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrenden Masse; bei 100⁰ ist es ohne Zersetzung flüchtig, und sein Dampf brennt mit blauer Flamme. Es löst sich äusserst wenig in Wasser, doch ist die Lösung blass gelb gefärbt; in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösung schmeckt unangenehm bitter, reagirt ganz neutral.

Chlor zersetzt das Nitromesidin in alkoholisher Lösung; es bildet sich ein fleischfarbener, fester Körper, der in siedendem Aether löslich ist, beim Erkalten sich aber fast vollständig daraus wieder abscheidet.

Brom wirkt sehr energisch auf Nitromesidin ein, wobei sich eine dunkle ölige Substanz bildet.

Das Nitromesidin ist eine schwache Base; die Salze bilden sich beim Lösen derselben in verdünnten Säuren, sie sind meistens krystallisirbar, zeigen saure Reaction, lösen sich in Alkohol; in Berührung mit Wasser zersetzen sich die meisten derselben unter Abscheidung der Base.

Chlorwasserstoffsaures Nitromesidin: $C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\right\}N, HCl$

Das Salz wird erhalten beim Verdampfen einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in farblosen Nadeln. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser.

Aus seiner salzsauren Lösung ist es durch Zusatz von Platinchlorid fällbar; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung $= C_{18}\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\Big\}N, HCl + PtCl_2$ krystallisirt in gelben Nadeln, die durch Wasser nicht zersetzt werden.

Phosphorsaures Nitromesidin: $3(C_{10}\begin{matrix}H_{12}\\NO_4\end{matrix}\Big\}N, HO) . PO_5$.

Dieses Salz bildet sich beim Lösen der Base in verdünnter Phos-

[1]) Quarterly Journ. of the Chem. Society of London. II, 116. Annal. der Chem. und Pharm. LXXI, S. 137. Pharm. Centralbl. 1850, S. 69.

phorsäure; es krystallisirt in Blättchen von schön orangegelber Farbe, wird durch Wasser nicht zersetzt. Beim Auflösen der Base in überschüssiger Phosphorsäure bildet sich ein saures Salz

Salpetersaures Nitromesidin entsteht beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Wird die Lösung des Salzes mit überschüssiger Säure abgedampft, so findet Zersetzung Statt, es bilden sich salpetrige Säure und eine rothe ölige Substanz.

Schwefelsaures Nitromesidin entsteht beim Auflösen der Base in siedender verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich beim Erkalten in weifsen, seideglänzenden Krystallen ab, die beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden unter Abscheidung der Base. *Fe.*

Nitronaphtal nennt Laurent eine isomere Modification des Binitronaphtylnitrürs, welche er mit G L bezeichnet (s. Naphtylnitrüre, c) Binitronaphtylnitrür). *Fe.*

Nitronaphtalas, Nitronaphtales sind die Namen der Nitrüre des Naphtyls nach Laurent. *Fe.*

Nitronaphtaleïnsäure. Nitronaphtalesinsäure. Nitronaphtalisinsäure. Humusartige Säuren, welche von Laurent entdeckt und bis jetzt nur unvollständig untersucht sind; sie entstehen bei Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitrüre (s. d. Art. Verwandlungen 5) durch weingeistige Kalilösung). *Fe.*

Nitronaphtalen, nach Gerhardt Nitronaphtalid, syn. mit Nitronaphtalin und Naphtylnitrür (s. d. Art.)

Nitronaphtalesinsäure, Nitronaphtalisinsäure und Nitronaphtaleïsinsäure sind Producte, welche durch Einwirkung weingeistiger Kalilösung auf Naphtylnitrüre (s. d. Art., Verwandlungen) entstehen (Laurent).

Nitronaphtalinsäure syn. mit Nitrophtalsäure.

Nitronaphtyldithionsäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtyldithionsäure, wie bei der Zersetzung von Naphtylnitrür durch Schwefelsäure.

Nitroparanicen, eine Nitroverbindung, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paranicen entsteht (s. unter Niceïnsäure; Chloroniceïnsäure, Verwandlungen durch Baryt, S. 540).

Nitrophenessäure, -phenissäure u. s. w., s. unter Phenylsäure.

Nitrophloretin, -phloretinsäure s. Phlorizin u. Phloretin.

Nitrophtalsäure s. Phtalsäure.

Nitroprusside s. Nitroferrocyanide.

Nitrosalicid s. Salicylige Säure.

Nitroschwefelsäure s. Schweflige Säure, Verwandlung durch Stickoxyd.

Nitrosulfnaphtesinsäure, Name für Nitronaphtyldithionsäure (s. Naphtyldithionsäuren).

Nitrum i. e. Salpeter.

Nitrum antimoniatum, Spiefsglanzsalpeter; ist ein nicht mehr gebräuchliches Präparat, welches als Nebenproduct bei der Bereitung des gewaschenen, schweifstreibenden Spiefsglanzoxydes (*Antimonium diaphoreticum ablutum*, s. d. Art.) gewonnen wurde und wesentlich aus salpetrigsaurem Kali, verunreinigt mit Salpeter und schwefelsaurem Kali, bestand. Das Verfahren war dies: 4 Thle. Schwefelantimon wurden mit 10 Thln. trockenem Salpeter in einem glühenden Tiegel nach und nach verpufft. Nachdem die Masse noch eine halbe Stunde, unter Vermeidung des Schmelzens, geglüht worden war, wurde sie so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses nichts mehr daraus aufnahm. Diese Auflösung gab durch Abdampfen und Krystallisiren den Spiefsglanzsalpeter, durch blofses Eintrocknen aber den sogenannten eingedickten Spiefsglanzsalpeter (*Nitrum antimoniatum inspissatum*). *Wp.*

Nitrum cubicum, s. d. Art. Salpetersaures Natron.

Nitrum fixum ist ein veralteter Name für das durch Verpuffen von reinem Salpeter mit Kohle erhaltene kohlensaure Kali. (S. den Art. »Kohlensaures Kali«). *Wp.*

Nitrum tabulatum, Sal prunellae, getäfelter Salpeter, Mineralkrystall; ist nichts anderes, als geschmolzener Salpeter in Tropfen- oder Zeltchenform. Man bereitet dieses Präparat, indem man eine am Boden fein durchlöcherte irdene Pfeife in geschmolzenen Salpeter eintaucht und dann den Inhalt über einem kalten Bleche durch die Oeffnung in der Pfeife abtropfen lässt. Man setzt dem fliefsenden Salpeter auch wohl etwas Schwefel zu. Dadurch entsteht eine Verpuffung und das Präparat enthält dann etwas schwefelsaures Kali. *Wp.*

Nomenclatur, chemische. Es ist für eine jede Wissenschaft eines der ersten Erfordernisse, die Namen ihrer einzelnen Begriffe so zu wählen, dass sie das Wesen derselben in einer leicht verständlichen Weise bezeichnen und eine übersichtliche, systematische Anordnung erleichtern. Die Chemie, welche erst in der Mitte des siebenzehnten Jahrhunderts von ihrer frühern Rolle eines blofsen Hülfsmittels der Alchemie und der Medicin zum Range einer selbständigen Wissenschaft erhoben wurde, hat gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts eine vollständige Umänderung von ihren Grundprincipien aus erfahren, wie niemals eine andere Wissenschaft; und es haben aus dieser Veranlassung auch die wissenschaftlichen Namen der vor Lavoisier bekannten chemischen Begriffe so radicale Veränderungen erlitten, wie es auf anderen Gebieten des Wissens nie vorgekommen ist. Der Charakter des phlogistischen Zeitalters lässt sich kurz im Wesentlichen

so bezeichnen, dass die exacte Kenntniss im Allgemeinen sich fast nur auf Bildung, Darstellung, äufsere Eigenschaften der Substanzen und die Erscheinungen bezog, welche man bei ihrem Aufeinandereinwirken wahrnahm, während ihre eigentliche innere Constitution hypothetischen, oft controversen Ansichten anheimgegeben war; die Namen für chemische Begriffe, welche in diesem Zeitalter herrschend wurden, und noch mehr diejenigen, welche es aus seiner Vorzeit überkam, waren dem entsprechend, fast sämmtlich auf die Entstehungsweise (Salpetersäure, Vitriolöl etc.) oder die äufsere Erscheinung der Substanzen (fixe Luft, Vitriole etc. etc.) gegründet. Versuche, Benennungen von Substanzen nach deren innerer Constitution auf die Dauer einzuführen, wenn sie von einzelnen Chemikern unternommen wurden, scheiterten an dem Wechsel, dem die Ansichten über das Wesen der Substanzen selbst unterworfen waren. Als aber das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen die phlogistische Theorie verdrängte und die exacte Erkenntniss des innern Wesens der Substanzen begründete, mussten auch die früheren Namen für ein wissenschaftliches System für unbrauchbar erkannt werden, und nur sehr wenige derselben erhielten sich in derselben Stellung wie früher (Salpetersäure, überhaupt die Bezeichnung Säuren, so auch der Name Salz), die meisten fanden nur, weil ihre Träger in Künsten und Gewerben vielfach angewandt wurden und die Ausrottung einmal volksthümlich gewordener Namen nicht möglich war, als sogenannte Trivialnamen noch weitere Duldung, in der Wissenschaft selbst mussten sie anderen Bezeichnungen weichen, welche im Allgemeinen nach dem Princip, dass der Name einer Substanz ihre Constitution und ihren Charakter möglichst scharf bezeichnen müsse, gebildet wurden. Dieses Princip ist in der anorganischen Chemie allein maassgebend, die Substanzen der organischen Natur jedoch und ihre Derivate sind ihrer elementaren Zusammensetzung nach einander so ähnlich und ihrer inneren Constitution nach häufig mit Sicherheit noch so wenig gekannt, dass wir für die Nomenclatur derselben höchstens auf demselben Standpunkte stehen, den die Phlogistiker des vorigen Jahrhunderts im Allgemeinen einnahmen, es sey denn, dass in besonderen Fällen, wie namentlich bei Gattungsbegriffen, vorzüglich charakterisirende chemische Eigenschaften den Weg zur Auffindung passender Namen zeigen.

Wir werden nun im Folgenden die Nomenclatursysteme, welche für ganze Abschnitte der Chemie allgemeinere Geltung erhalten haben, ihren Principien nach erörtern, und von den Namen einzelner Verbindungen — mit Ausnahme der ausführlicher zu besprechenden Namen der Elemente — nur soviel berühren, als zur Erläuterung der Grundsätze erforderlich erscheint. Trivialnamen werden wir nur nebenher zu berücksichtigen haben.

Als Hauptgegenstand haben wir die deutsche Nomenclatur zu behandeln und die französische, englische und lateinische nur so weit zu erwähnen, als zum Verständniss der am häufigsten vorkommenden Termini nothwendig ist.

Namen der Elemente.

Es möchte vielleicht wissenschaftlich am sachgemäfsesten erscheinen, den Namen eines Elementes so zu wählen, dass er in einer bestimmten Beziehung zum chemischen Charakter desselben steht. Allein dieses ist häufig nicht leicht. Ganze Gruppen von Elementen sind in

ihrem chemischen Verhalten gegen andere Abtheilungen wohl so ausgezeichnet, dass sich dieses Princip bei Festsetzung der Gattungsnamen befolgen liefs.

So bezeichnet z. B. der Name Amphigene diejenigen Metalloide, deren Verbindungen mit anderen Elementen die beiden, einander entgegengesetzten Substanzen, Säuren und Basen erzeugen (ἄμφω, beide, und γεννάω, ich erzeuge), Halogene, diejenigen, welche für sich allein im Stande sind, mit Metallen salzartige Substanzen, Haloidsalze, zu bilden (ἅλς, Salz, und εἴδω, ähnlich seyn), etc. Allein die einzelnen Elemente selbst, welche diese Gruppen bilden, sind einander in chemischer Beziehung oft so ähnlich, dass die kurze Zusammenfassung der einzelnen besonderen Eigenthümlichkeit in einen Namen kaum ausführbar erscheinen möchte. Daher kommt es, dass die Chemie nur wenige Namen für Elemente besitzt, welche entfernt an chemische Beziehungen erinnern. Man könnte etwa Stickstoff und Phosphor hierher zählen, von denen noch dazu der letztere zu einer Zeit benannt wurde, wo man nicht einsah, dass das Leuchten desselben die Folge eines chemischen Processes sey. — Man hatte seit den letzten Decennien des vorigen Jahrhunderts, seit welcher Zeit die Elemente als solche bekannt wurden, keinen Anstand, für die früher bereits als Substanzen gekannten die damals üblichen, häufig in das Volksleben übergegangenen, Bezeichnungen beizubehalten und die neu aufgefundenen nach besonderen äufseren Eigenschaften oder nach zufälligen Beziehungen zu benennen.

Bei der im Nachfolgenden enthaltenden näheren Besprechung der Namen der einzelnen Elemente sind diejenigen, die aus der deutschen Sprache stammen, von den aus fremden Sprachen entnommenen getrennt und in diesen beiden Abtheilungen wieder diejenigen zusammengestellt worden, zu deren Entstehung ähnliche Ursachen Veranlassung waren.

Nur eine verhältnissmäfsig geringe Zahl von Elementen, welche als Substanzen schon weit früher gekannt wurden, ehe die Chemie als Wissenschaft existirte, besitzt Originalnamen, welche im Deutschen (und häufig auch im Englischen) Stammworte sind (im Französischen dagegen natürlich von den entsprechenden lateinischen Stämmen abzuleiten sind). Hierher gehören die Namen Schwefel (gothisch: *svibls*, altdeutsch: *suebul*, *sueval*, *swebel*, im Angelsächs.: *svaefl*, von der Wurzel *suab*, Lat. *sop*, *sopire*, von welcher das altdeutsche *sueban*, *sweben* = betäuben abstammt; französisch: *soufre*, engl.: *sulphur*), Kohle (altdeutsch: *chol*, franz.: *carbone*, engl.: *carbon*); Eisen (altdeutsch: *isar*, *isarn*, schwedisch: *jern*, englisch: *iron*, französ.: *fèr*); Zinn (altdeutsch: *zin*, wahrscheinlich von einer eigenen Wurzel *tin*, hell licht, angelsächs.: *tin*, englisch: *tin*, französ.: *etain*,), Blei (wahrscheinlich von blau, franz.: *plomb*, engl.: *lead*) und Silber (*argent*, *Silver*).

Aufser diesen giebt es nur noch wenige Elemente, deren Bezeichnungen in der deutschen wissenschaftlichen Nomenclatur von deutschen Stammworten entlehnt sind, so der schon vor Lavoisier gebräuchliche Name Kiesel (*silicium*, früher freilich identisch mit Quarz) [1], ferner Spiefsglanz, früher Spiefsglas (syn. mit Antimon, latein.:

[1]) Nach Wittstein — etymologisches Handwörterbuch 1, pag. 780 — stammt Kiesel von silex und dieses von χάλιξ.

stibium), von der eigenthümlichen Erscheinung des natürlichen Dreifachschwefelantimons (Grauspiefsglanzerz); sodann der Name Zink (*zinc*, *spelter*), welcher wahrscheinlich von dem Worte Zinken stammt, veranlasst durch die zackenförmige Gestalt, in welcher bei manchen Hüttenprocessen in den Schmelzöfen sich gewisse Zinkverbindungen ansetzen, welche ohne Zweifel das erste Material waren, in dem man das Metall beobachtete; sodann das Wort Gold (*or*, gold), welches wohl von gelten und Quecksilber (*argent vif*, *quicksilver*), das von »quick«, d. i. lebendig und »Silber« herzuleiten seyn möchte. Aufserdem gehören hierher die Namen der Metalle Kobalt [1]) und Nickel, welche man im achtzehnten Jahrhundert in Erzen fand, die von deutschen Bergleuten Glanzkobalt, Speifskobalt, beziehungsweise Kupfernickel benannt worden waren. Die Bergleute hielten diese Mineralien nämlich ihrer äufseren Erscheinung halber für Verbindungen werthvoller Metalle und glaubten, da Versuche, letztere nach den in früheren Zeiten allein üblichen Schmelzprocessen abzuscheiden, misslangen, bei einem Theile jener Erze die Ursache davon in dem Einflusse feindlich gesinnter Berggeister — Kobolde — suchen zu müssen, während sie den anderen Theil für eine schlechte und unbrauchbare Art Kupfererze ansahen und daher für ihn aus Kupfer und Nickel — d. i. ein durch Halsstarrigkeit und Bösartigkeit unbrauchbarer Mensch — das Wort Kupfernickel bildeten.

Nach Matthesius, der um die Mitte des 16ten Jahrhunderts in Joachimsthal Prediger und dabei zugleich im Berg- und Hüttenwesen wohl erfahren war, soll, wie Wittstein anführt, auch der Name Wismuth hierher gehören, indem die Bergleute von dem Metalle, weil es in vielfacher Färbung bunt anläuft, zu sagen pflegten, es erscheine schön wie eine Wiesenmatte voll blühender Blumen. Endlich möchte hier noch der Name Wolfram (*tungstène*, *tungstenium*) aufzuführen seyn, welcher ohne Zweifel von Wolf abgeleitet ist. (Agricola nennt das Mineral Wolfram *Lupi spuma*; ältere Namen sind auch Wolfart, Wolfert und Wolfrig.) Früher hielt man das Mineral für ein Zinnerz, da man aber durch Schmelzprocesse kein Zinn daraus abscheiden konnte, sondern dasselbe beim Verschmelzen mit Zinnstein wahrscheinlich zum Theil in die Schlacke überging oder im Gekrätz sich vorfand und Zinn dahin mit überführte, so hat man vielleicht sein Zinn raubendes Wesen und die schlackenartige Erscheinung durch den Namen (Wolfs Rahm) bezeichnen wollen. — Zur Zeit des Sturzes der phlogistischen Theorie entstanden die noch hierher gehörigen Namen Sauerstoff (Uebersetzung von *oxygène*, *oxygen*), Stickstoff (Uebersetzung von *azote*, und Wasserstoff (*hydrogène*, *hydrogen*).

Auch unter den aus fremden Sprachen entnommenen Namen für Elemente befinden sich mehrere, welche wie der zuletzt genannte Wasserstoff nach der Benennung von Substanzen gebildet worden, die die Träger jener Namen als charakteristischen Bestandtheil enthalten und lange vor der sichern Kenntniss ihrer Zusammensetzung in der Wissenschaft oder im Leben bekannt waren. Zuerst führen wir hier das Antimon (*antimoine*, *antimony*) auf, welches bereits seit dem 16ten Jahr-

[1]) Wo die französischen und englischen Namen nicht besonders angegeben, sind sie mit den deutschen gleichlautend.

hundert bekannt ist, und dessen Namen wahrscheinlich aus dem Arabischen stammt [1]).

In gleicher Weise sind die Namen Bor (*bore*, *boron*), Kalium (*potassium*, *potassium*) und Natrium (*sodium*, *sodium*) von den aus orientalischen Sprachen stammenden Worten Borax, Kali und Natron gebildet, und eine grofse Zahl von Elementen nach Substanzen benannt, deren Namen aus der griechischen oder lateinischen Sprache kommen, namentlich Arsenik von *ἀρσενικόν*, wie die Griechen das natürliche Schwefelarsenik nannten; Fluor (*fluorine*, *fluorine*), von *fluor mineralis*, was, seit Libavius seine Alchymia schrieb, 1595, die wissenschaftliche Bezeichnung des Flusspaths war —; Calcium von *calx*; Barium von Baryterde (*barote* nannte zuerst Guyton de Morveau die aus dem Schwerspath abgeschiedene Erde, 1779; — *βαρύς*, schwer); Aluminium von *alumen*, Alaun; Beryllium von Beryll, einem Edelstein (*βήρυλλος*); Zirkonium von Zirkon, ebenfalls einem Edelstein und Molybdän von *μολύβδαινα*, womit die Alten mehrere Blei enthaltende Substanzen, künstliche, wie Glätte, und natürliche, wie Bleiglanz und Molybdänglanz bezeichneten. Aufserdem gehören hierher noch die Namen Mangan (*manganèse*, *manganese*), Magnesium, Kadmium und Kupfer. Ersterer ist von *manganesia* und dieses wieder von *magnes*, der Magnet, herzuleiten. Ob aber letzteres Wort wieder von der Stadt Magnesia oder von einem Manne, Namens Magnes, dem vermeintlichen Entdecker des Magnetismus, abstamme, ist zweifelhaft. Plinius beschreibt den Braunstein als ein zur Glasfabrikation benutztes Mineral und nennt ihn der Aehnlichkeit mit dem Magneteisen wegen *magnes*, giebt ihm aber, weil es das Eisen nicht anziehe, zugleich den Beisatz *feminei sexus*, zum Unterschiede vom wirklichen Magneteisen, das er *magnes masculini sexus* nennt. Im Mittelalter kam zur Bezeichnung dieses Unterschiedes das Wort *manganesia* auf, aus welchem für das zuerst von Gahn isolirte Metall der Name Manganesium entstand. Weil man einige Aehnlichkeit zwischen dem Braunstein, *manganesia nigra*, und der zu Anfang des vorigen Jahrhunderts zu Rom zuerst bekannt gewordenen basisch kohlensauren Bittererde in so fern beobachtete, als beide beim Glühen ein Gas entwickeln, nannte man letztere *manganesia alba* und verwandelte, als man in der Bittererde ein eigenthümliches Metall wahrnahm, welches man Magnesium

[1]) Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Antimon aus dem griechischen Worte *ἀντι* (gegen) und dem französischen moine (Mönch) entstanden sey, wie einige Chemiker angeben. Die Erklärung dieser Bildung des Namens wird verschieden versucht; die Behauptung, dass er daher entstanden sey, weil das 1566 vom französischen Parlament erlassene Verbot gegen die Anwendung von Antimonpräparaten als Heilmittel hauptsächlich gegen die Mönche, die sich viel mit ärztlicher Praxis beschäftigt hätten, gerichtet gewesen sey, oder daher, dass Basilius Valentinus, der ungefähr 100 Jahre früher, wahrscheinlich zu Erfurt als Benedictinermönch, lebte, viele seiner Klosterbrüder, an denen er die medicinische Wirksamkeit von Antimonpräparaten habe probiren wollen, damit getödtet habe, widerlegt sich dadurch, dass, nach Kopp, Basilius Valentinus selbst in seinem „Triumphwagen des Antimonii" anführt: „In der lateinischen Sprache hat man es (Verbindungen desselben) bis auf den jetzigen schwebenden Tag Antimonium geheifsen," was beweist, dass der Name schon viel länger vorher üblich war. — Nicht mehr möchte Wittstein's Angabe der Wahrheit entsprechen, dass der in Folge zu häufigen Genusses von Antimonpräparaten erfolgte Tod vieler Mönche in einem französischen Kloster, die geglaubt hätten, dadurch fett zu werden — die Zeit wird nicht angegeben — die Veranlassung des Namens gewesen sey.

nannte, den Namen Manganesium in Manganium. *Καδμία* nannten die Griechen — zu Ehren der Kadmus — den Galmei, *Kadmia fornacum* hiessen später gewisse bei Schmelzprocessen sich bildende Ofenbrüche, in denen jenes Metall zuerst beobachtet wurde. Den Namen Kupfer (*cuprum*, *aes cyprium*) hatten bereits die Römer, welche das Metall hauptsächlich von der Insel Cyprus bekamen.

Bei einer anderen Zahl von Elementen, deren Namen aus fremden Sprachen entlehnt sind, liefs man gewisse äufsere charakteristische Eigenschaften der Elemente oder ihrer Verbindungen für die Benennung maassgebend seyn, so beim Phosphor (*phosphore*, *phosphorus*) die Fähigkeit im Dunkeln zu leuchten (*φῶς*, Licht und *φέρειν*, tragen), beim Chlor (veraltet Chlorine) die Farbe (*χλωρός*, grünlichgelb), beim Jod (veraltet Jodine) die Farbe des Dampfes (*ἰώδης*, veilchenfarben), beim Brom den Geruch (*βρῶμος*, Gestank), beim Glycium (syn. von Beryllium) den süfsen Geschmack vieler Salze (*γλυκύς*, süfs), beim Iridium das Farbenspiel mehrerer Salze (*ἶρις*, Regenbogen), beim Rhodium (*ῥόδεος*, rosenroth), die rothe Farbe mehrerer Salze, beim Osmium (*ὀσμή*, Geruch) den Geruch einer Oxydationsstufe, beim Chrom die auffallenden Farben der Chromsäure und ihrer Verbindungen (*χρῶμα*, Farbe), endlich, wenn man will, beim Platina (*platine*, *platinum*) die der des Silbers ähnliche Farbe. (*Platina* ist spanisch und heifst Silberchen.)

Nur wenige der aus fremden Sprachen entnommenen Namen sind nach den Fundorten der Substanzen, wo die Elemente vorkommen, gebildet worden: so Strontium, dessen kohlensaures Salz (Strontianit) als Mineral zuerst bei dem schottischen Orte Strontian gefunden wurde; Yttrium, Erbium und Terbium, welche man sämmtlich in bei Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineralien entdeckte; Ruthenium, ein in russischen (*Ruthenia*, Russland) Platinerzen aufgefundenes Metall, und Ilmenium, ein Metall, welches Hermann in Erzen neu beobachtet zu haben glaubt, die aus dem sibirischen Ilmengebirge erhalten worden waren, welches aber H. Rose für mit Niobium identisch erklärt hat.

Einige Elemente sind nach Planeten und deren Trabanten, so wie nach mythologischen Personen benannt worden, nämlich Tellur (*tellus*, die Erde), Selen (*σελήνη*, Mond, wegen der Aehnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit dem Tellur), Uran, Cerium und Palladium (alle drei nach Planeten benannt; Cerium und Palladium wurden 1803 entdeckt, die Planeten Ceres und Pallas waren 1801, beziehungsweise 1802 zuerst beobachtet worden); ferner Tantal, welches sein Entdecker, Ekeberg, weil es mit den stärksten Säuren in Masse behandelt, kaum sich auflöst, mit dem bekannten König Tantalus im Alterthume verglich, der im Tartarus nach seinem Tode bis an den Mund von Wasser umgeben war, unaufhörlich durstete und doch nicht trinken konnte (die Engländer und Franzosen nennen das Metall *columbium*, weil es ein Engländer, Namens Hatchett gleichzeitig mit Ekeberg, in einem Mineral aus Massachusets, im Columbit, entdeckte); Niobium und Pelopium, welche H. Rose im Tantalit von Bodenmais auffand (Niobe und Pelops waren Kinder des Tantalus); Titan, nach den mythologischen Titanen, weil es ebenfalls den stärksten Säuren wiedersteht, benannt; Vanadin von Vanadis, Göttin der Schönheit in der scandinavischen Mythologie, weil viele Lösungen des Metalls

hundert bekannt ist, und dessen Namen wahrscheinlich aus dem Arabischen stammt [1]).

In gleicher Weise sind die Namen Bor (*bore*, *boron*), Kalium (*potassium*, *potassium*) und Natrium (*sodium*, *sodium*) von den aus orientalischen Sprachen stammenden Worten Borax, Kali und Natron gebildet, und eine grofse Zahl von Elementen nach Substanzen benannt, deren Namen aus der griechischen oder lateinischen Sprache kommen, namentlich Arsenik von *ἀρσενικόν*, wie die Griechen das natürliche Schwefelarsenik nannten; Fluor (*fluorine*, *fluorine*), von *fluor mineralis*, was, seit Libavius seine Alchymia schrieb, 1595, die wissenschaftliche Bezeichnung des Flusspaths war —; Calcium von *calx*; Barium von Baryterde (*barote* nannte zuerst Guyton de Morveau die aus dem Schwerspath abgeschiedene Erde, 1779; — *βαρύς*, schwer); Aluminium von *alumen*, Alaun; Beryllium von Beryll, einem Edelstein (*βήρυλλος*); Zirkonium von Zirkon, ebenfalls einem Edelstein und Molybdän von *μολύβδαινα*, womit die Alten mehrere Blei enthaltende Substanzen, künstliche, wie Glätte, und natürliche, wie Bleiglanz und Molybdänglanz bezeichneten. Aufserdem gehören hierher noch die Namen Mangan (*manganèse*, *manganese*), Magnesium, Kadmium und Kupfer. Ersterer ist von *manganesia* und dieses wieder von *magnes*, der Magnet, herzuleiten. Ob aber letzteres Wort wieder von der Stadt Magnesia oder von einem Manne, Namens Magnes, dem vermeintlichen Entdecker des Magnetismus, abstamme, ist zweifelhaft. Plinius beschreibt den Braunstein als ein zur Glasfabrikation benutztes Mineral und nennt ihn der Aehnlichkeit mit dem Magneteisen wegen *magnes*, giebt ihm aber, weil es das Eisen nicht anziehe, zugleich den Beisatz *feminei sexus*, zum Unterschiede vom wirklichen Magneteisen, das er *magnes masculini sexus* nennt. Im Mittelalter kam zur Bezeichnung dieses Unterschiedes das Wort *manganesia* auf, aus welchem für das zuerst von Gahn isolirte Metall der Name Manganesium entstand. Weil man einige Aehnlichkeit zwischen dem Braunstein, *manganesia nigra*, und der zu Anfang des vorigen Jahrhunderts zu Rom zuerst bekannt gewordenen basisch kohlensauren Bittererde in so fern beobachtete, als beide beim Glühen ein Gas entwickeln, nannte man letztere *manganesia alba* und verwandelte, als man in der Bittererde ein eigenthümliches Metall wahrnahm, welches man Magnesium

[1]) Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Antimon aus dem griechischen Worte *ἄντι* (gegen) und dem französischen moine (Mönch) entstanden sey, wie einige Chemiker angeben. Die Erklärung dieser Bildung des Namens wird verschieden versucht; die Behauptung, dass er daher entstandeu sey, weil das 1566 vom französischen Parlament erlassene Verbot gegen die Anwendung von Antimonpräparaten als Heilmittel hauptsächlich gegen die Mönche, die sich viel mit ärztlicher Praxis beschäftigt hätten, gerichtet gewesen sey, oder daher, dass Basilius Valentinus, der ungefähr 100 Jahre früher, wahrscheinlich zu Erfurt als Benedictinermönch, lebte, viele seiner Klosterbrüder, an denen er die medicinische Wirksamkeit von Antimonpräparaten habe probiren wollen, damit getödtet habe, widerlegt sich dadurch, dass, nach Kopp, Basilius Valentinus selbst in seinem „Triumphwagen des Antimonii" anführt: „In der lateinischen Sprache hat man es (Verbindungen desselben) bis auf den jetzigen schwebenden Tag Antimonium geheifsen," was beweist, dass der Name schon viel länger vorher üblich war. — Nicht mehr möchte Wittstein's Angabe der Wahrheit entsprechen, dass der in Folge zu häufigen Genusses von Antimonpräparaten erfolgte Tod vieler Mönche in einem französischen Kloster, die geglaubt hätten, dadurch fett zu werden — die Zeit wird nicht angegeben — die Veranlassung des Namens gewesen sey.

nannte, den Namen Manganesium in Manganium. *Καδμία* nannten die Griechen — zu Ehren der Kadmus — den Galmei, *Kadmia fornacum* hiessen später gewisse bei Schmelzprocessen sich bildende Ofenbrüche, in denen jenes Metall zuerst beobachtet wurde. Den Namen Kupfer (*cuprum*, *aes cyprium*) hatten bereits die Römer, welche das Metall hauptsächlich von der Insel Cyprus bekamen.

Bei einer anderen Zahl von Elementen, deren Namen aus fremden Sprachen entlehnt sind, liefs man gewisse äufsere charakteristische Eigenschaften der Elemente oder ihrer Verbindungen für die Benennung maassgebend seyn, so beim Phosphor (*phosphore*, *phosphorus*) die Fähigkeit im Dunkeln zu leuchten (*φῶς*, Licht und *φέρειν*, tragen), beim Chlor (veraltet Chlorine) die Farbe (*χλωρός*, grünlichgelb), beim Jod (veraltet Jodine) die Farbe des Dampfes (*ἰώδης*, veilchenfarben), beim Brom den Geruch (*βρῶμος*, Gestank), beim Glycium (syn. von Beryllium) den süfsen Geschmack vieler Salze (*γλυκύς*, süfs), beim Iridium das Farbenspiel mehrerer Salze (*ἶρις*, Regenbogen), beim Rhodium (*ῥόδεος*, rosenroth), die rothe Farbe mehrerer Salze, beim Osmium (*ὀσμή*, Geruch) den Geruch einer Oxydationsstufe, beim Chrom die auffallenden Farben der Chromsäure und ihrer Verbindungen (*χρῶμα*, Farbe), endlich, wenn man will, beim Platina (*platine*, *platinum*) die der des Silbers ähnliche Farbe. (*Platina* ist spanisch und heifst Silberchen.)

Nur wenige der aus fremden Sprachen entnommenen Namen sind nach den Fundorten der Substanzen, wo die Elemente vorkommen, gebildet worden: so Strontium, dessen kohlensaures Salz (Strontianit) als Mineral zuerst bei dem schottischen Orte Strontian gefunden wurde; Yttrium, Erbium und Terbium, welche man sämmtlich in bei Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineralien entdeckte; Ruthenium, ein in russischen (*Ruthenia*, Russland) Platinerzen aufgefundenes Metall, und Ilmenium, ein Metall, welches Hermann in Erzen neu beobachtet zu haben glaubt, die aus dem sibirischen Ilmengebirge erhalten worden waren, welches aber H. Rose für mit Niobium identisch erklärt hat.

Einige Elemente sind nach Planeten und deren Trabanten, so wie nach mythologischen Personen benannt worden, nämlich Tellur (*tellus*, die Erde), Selen (*σελήνη*, Mond, wegen der Aehnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit dem Tellur), Uran, Cerium und Palladium (alle drei nach Planeten benannt; Cerium und Palladium wurden 1803 entdeckt, die Planeten Ceres und Pallas waren 1801, beziehungsweise 1802 zuerst beobachtet worden); ferner Tantal, welches sein Entdecker, Ekeberg, weil es mit den stärksten Säuren in Masse behandelt, kaum sich auflöst, mit dem bekannten König Tantalus im Alterthume verglich, der im Tartarus nach seinem Tode bis an den Mund von Wasser umgeben war, unaufhörlich durstete und doch nicht trinken konnte (die Engländer und Franzosen nennen das Metall *columbium*, weil es ein Engländer, Namens Hatchett gleichzeitig mit Ekeberg, in einem Mineral aus Massachusets, im Columbit, entdeckte); Niobium und Pelopium, welche H. Rose im Tantalit von Bodenmais auffand (Niobe und Pelops waren Kinder des Tantalus); Titan, nach den mythologischen Titanen, weil es ebenfalls den stärksten Säuren wiedersteht, benannt; Vanadin von Vanadis, Göttin der Schönheit in der scandinavischen Mythologie, weil viele Lösungen des Metalls

schöne Farben besitzen; Thorium und Norium von den scandinavischen Gottheiten Thor und Noris und endlich das noch problematische Metall Donarium (Donar ist ein schwedischer Gott), welches Bergemann im Orangit aufgefunden haben will, Damour und Berlin aber für mit Thorium identisch angeben.

Fast noch gröfsere Zufälligkeiten haben die Namen Lanthanium, Didymium und Lithium veranlasst. Ersterer ist von λανθάνω (ich bin verborgen) gebildet, weil das Metall sich der Beobachtung so lange entzogen hatte, obwohl der Cerit, worin es vorkommt, von mehreren Chemikern untersucht worden war; Didymium stammt von δίδυμοι, Zwillinge, weil es mit dem Lanthan zusammen vorkommt und vor seiner Entdeckung stets mit demselben abgeschieden worden war, und Lithium von λίθιον, kleiner Stein, weil das Metall zuerst in Mineralien (Petalit) gefunden wurde.

Von Versuchen, Elemente nach berühmten Männern zu benennen, ist die Chemie — glücklicher als die anderen Naturwissenschaften — fast ganz verschont geblieben. Werner's Vorschlag, das Mineral Wolfram von dem Entdecker (Scheele) der darin enthaltenen Säure Sheelit und das Metall Sheel zu nennen, hat nur bei wenigen Chemikern (Gmelin) Nachahmung gefunden.

Des historischen Interesses wegen stellen wir hier noch die aus der alten Mythologie entlehnten Namen zusammen, welche die Alchemisten den Metallen beilegten: Eisen = *Mars*, Zinn = *Jupiter*, Kupfer = *Venus*, Blei = *Saturnus*, Quecksilber = *Mercurius*, Silber = *Luna* oder *Diana* und Gold = *Sol.*

Namen der anorganischen Verbindungen.

I. Verbindungen erster Ordnung.

A) Sauerstoffverbindungen.

Unsere heutige Kenntniss der Sauerstoffverbindungen ist nicht auf einmal ausgebildet worden, woher es kommt, dass man bei der Wahl der Namen derselben, welche meistens dem augenblicklichen Bedürfniss entsprechend getroffen wurde, nicht immer mit der wünschenswerthen Consequenz verfahren konnte.

Als Lavoisier und Guyton de Morveau, die Väter unserer heutigen chemischen Nomenclatur, der Akademie zu Paris im J. 1787 ihren Plan zur Umarbeituug der chemischen Namen vorlegten, schlugen sie für die beiden Hauptclassen von Sauerstoffverbindungen die Namen *Acides* und *Oxides* vor, indem sie wahrscheinlich durch das Streben, die neuen Namen kurz und mundgerecht zu machen, veranlasst wurden, für die Säuren den bis dahin üblich gewesenen Namen beizubehalten und die Einführung eines solchen, der die Zusammensetzung dieser Substanzen im Allgemeinen wiedergegeben hätte, zu unterlassen. Den Sauerstoff als das Hauptprincip der *Acides* nannten sie *Oxygène* und davon abgeleitet die Basen *Oxides*, eine Bezeichnung, die sich noch im achtzehnten Jahrhundert in Deutschland das Bürgerrecht erwarb. Dass viele Sauerstoffverbindungen bald als Säuren, bald als Basen auftreten können, war damals noch nicht so bekannt, und die Bezeichnung schwankende Oxyde als Gattungsnamen ist, so wie auch die Bezeichnungen elektronegativer und elektropositiver Bestandtheil eines Salzes, so wie endlich die indifferente Oxyde neueren Ursprunges.

Die genannten Chemiker stellten auch die Principien auf, nach denen verschiedene Oxydationsstufen eines Elementes unterscheidende Bezeichnungen erhalten konnten, Principien, denen man im Allgemeinen bis auf unsere Tage gefolgt ist, Erweiterungen je nach den vorliegenden Bedürfnissen hinzufügend.

War von einem Elemente nur eine Säure bekannt, so bildete man ihren Namen auf die einfachst mögliche Weise, indem man dem Namen des Radicals das Wort Säure anhing; bei zwei bekannten Säuren benannte man aufserdem die mit dem geringsten Sauerstoffgehalt, indem man aus dem Namen des Radicals und der Anhängsylbe ig ein Adjectivum bildete (Schwefelsäure und schweflige Säure). Indem man den so gebildeten beiden Namen die Vorsetzsylben unter zufügte, erhielt man zwei neue Namen für Körper, welche sich als Oxydationsstufen an die erwähnten zunächst anschliefsen (unterschweflige Säure, 1813 zuerst analysirt, und Unterschwefelsäure, 1819 entdeckt). Auf gleiche Weise entstanden durch ein vorgesetztes Ueber Namen wie Ueberchlorsäure, Uebermangansäure etc. Man sieht, dass diese Art Namen zu bilden, für fünf oder, wenn man eine über . . . ige Säure bilden wollte, höchstens für sechs Säuren ausreicht und dass man bei der Benennung einer über diese Zahl entdeckten Säure oder auch schon bei einer geringern, wovon die höchste Oxdationstufe die zuerst bekannte war, in Verlegenheit gerathen würde. Dieser Fall trat wirklich ein, als im Jahre 1841 die Säure S_3O_5 und 1842 die weitere S_4O_5 entdeckt wurden. Gmelin schlug für die erstere den Namen Niederschwefelsäure vor, der jedoch nicht in allgemeinen Gebrauch kam, wahrscheinlich deshalb nicht, weil er das Zusammensetzungsverhältniss zur unterschwefligen Säure nicht ausdrückte. — Gleiches Schicksal hatte der dem französischen *acide hyposulfurique sulfuré* nachgebildete Name geschwefelte Unterschwefelsäure. Schon begann es Mode zu werden, die neuen Säuren nach ihren Entdeckern, die erste die Langlois'sehe und die zweite die Säure von Gelis und Fordos zu nennen, als Berzelius für die Nomenclatur der Säuren des Schwefels, nachdem währenddem noch eine siebente S_5O_6 hinzugekommen war, ein neues System aufstellte, welches wir, da es auch für die Säuren anderer Radicale ausführbar erscheinen könnte, hier aufführen wollen.

I. Monothionsäuren (μόνος, einer, θεῖον, Schwefel), Säuren mit einem Schwefelatom.
 1) Monothionsäure = Schwefelsäure,
 2) Monothionige Säure = schweflige Säure.

II. Dithionsäuren (δύο, zwei), Säuren mit zwei Atomen Schwefel.
 1) Dithionsäure = schweflige Säure.
 2) Dithionige Säure = unterschweflige Säure.

III. Trithionsäure (τρεῖς, drei), Säure mit 3 Atomen Schwefel. S_3O_5.

IV. Tetrathionsäure (τέσσαρες, vier), Säure mit 4 Atomen Schwefel, S_4O_5 und

V. Pentathionsäure (πέντε, fünf), Säure mit 5 Atomen Schwefel, S_5O_6 (?)

Wenn diese Nomenclatur auch beim Schwefel der älteren vorzuziehen ist, so entspricht sie doch nicht allen Anforderungen, die gemacht

werden möchten, namentlich sind Bildungen, wie monothionige Säure etc., eine etwas auffallende Zusammensetzung, welche bei weiter ausgedehnter Anwendung, wenn unter einer Rubrik mehr als zwei Namen vorkommen sollten, wie es z. B. beim Chlor der Fall seyn würde, zu noch schwerfälligern Worten Veranlassung geben würden. Dennoch möchte dieses Benennungssystem unter den bekannten den ersten Rang einnehmen.

Die Franzosen bilden die Namen der Säuren, indem sie zu dem Worte *Acide* Adjectiva fügen, welche das Radical und zugleich, je nachdem die Endungen *ique* oder *eux*, so wie die Vorsetzsilben *hyper* oder *hypo* angewendet werden, die Oxydationsstufe bezeichnen (*Acide sulfurique*, *hyposulfurique*, *sulfureux*, *hyposulfureux*). Aehnlich wird in der englischen (*Sulphuric*, *hyposulphuric*, *sulphurous* und *hyposulphurous acid*), und in der freilich kaum mehr Anwendung findendenden lateinischen Nomenclatur (*Acidum sulphuricum*, *hyposulphuricum*, *sulphurosum* und *hyposulphurosum*) verfahren.

Zur Bezeichnung der basischen Oxydationsstufen der Metalle dienen die Worte Oxydul, Sesquioxyd[1]) (*sesqui*, anderthalb) und Oxyd in Zusammensetzungen (Eisenoxydul, Zinnsesquioxyd etc.). Hat ein Metall nur eine solche, so kommt das letzte Wort in Anwendung, sind zwei vorhanden, so heifst die niedrigere Oxydul, die höhere Oxyd, und Sesquioxyd wird nur dann gebraucht, wenn drei basische Oxydationsstufen vorhanden sind, in welchem Falle die mittlere mit diesem Worte benannt wird, vorausgesetzt, dass sie nicht eine chemische Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ist. Die indifferenten Metalloxyde heifsen Suboxyde, wenn sie weniger Sauerstoff auf gleiche Mengen Radical enthalten als die Oxydule oder Oxyde (Kaliumsuboxyd), und Superoxydul (Hyperoxydul) oder Superoxyd (Hyperoxyd), wenn sie mehr Sauerstoff enthalten als das Oxyd (Bleisuperoxydul = Mennige und braunes Bleisuperoxyd). Von den letzteren Regeln giebt es jedoch mehrere Abweichungen. So wird der Name Sesquioxyd von manchen Chemikern mitunter für indifferente Oxyde gebraucht, so z. B. für die Mennige. Ferner giebt es Metalloxyde, welche auf der Gränze zwischen basischen Oxyden und Superoxyden stehen, deren Namen daher ebenfalls verschieden gebildet werden. So nennt Berzelius die Verbindung Co_2O_3, weil sie beim Kochen mit Schwefelsäure ähnlich dem Braunstein Sauerstoff entwickelt, Kobaltsuperoxyd und die Verbindung CoO Kobaltoxyd; Gmelin dagegen nennt erstere, weil sie sich in kalten Säuren wenigstens einige Zeit lang unzersetzt auflösen lässt, was die eigentlichen Superoxyde nicht thun, ja weil die essigsaure Verbindung sogar längere Zeit unzersetzt existiren kann, Oxyd, und die niedrigere Oxydul, wodurch die Nomenclatur beim Kobalt, und so auch beim Nickel, mit der beim Mangan und Eisen befolgten, eine Analogie erhält, die dem Wesen dieser Metalle und ihrer Verbindungen überhaupt zu entsprechen scheint.

Dass manche Metalloxyde sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen können, hat man als ein regelmäfsiges Gesetz häufig erst erkannt, nachdem die Substanzen bereits einen Namen erhalten hatten (Zinnoxyd, Goldoxyd etc.) woher es kommt, dass aufser diesen

[1]) Dem Wortlaute zufolge sollte der Name Sesquioxyd nur für Oxyde von der Formel Me_2O_3 gebraucht werden, jedoch wird von dieser Regel vielfach abgewichen.

Namen noch andere, die den entgegengesetzten Charakter bezeichnen, Anwendung finden (Zinnsäure, Goldsäure). Aehnliche Gründe sind Veranlassung gewesen, dass z. B. das braune Bleisuperoxyd auch den Namen Bleisäure führt.

Auch wenn über die nähere Constitution eines Oxyds verschiedene Ansichten herrschen, begegnet man natürlich in den Werken verschiedener Chemiker, je nachdem sie der einen oder der anderen Ansicht sich zuneigen, verschiedenen Benennungen. Gmelin nennt die Mennige Bleisuperoxydul, Mitscherlich bleisaures Bleioxyd etc.

Die Franzosen und Engländer gebrauchen in der Regel für die basischen Oxyde die Worte Protoxide (Protoxyd), Deutoxide und Sesquioxide etc. (*Protoxide de cuivre* Cu_2O, *de mercure* Hg_2O, *d'étain* SnO, *Deutoxyde de cuivre* CuO, *de mercure* HgO, *d'étain* SnO_2, *de platine* PtO_2 etc.), selbst wenn ein basisches Oxyd die Formel Me_2O_3 hat, vorausgesetzt, dass dasselbe das einzige des Metalls ist (*Protoxide de chrôme*); bei Eisen und Mangan dagegen nennen sie die Verbindungen von Oxyd mit Oxydul *Deutoxides* und die Oxyde *Peroxides*, ein Name, womit sie sonst die Superoxyde belegen. Im übrigen finden sich ähnliche Abweichungen wie in der deutschen Nomenclatur.

Die lateinischen Benennungen, aus denen eigentlich die im Deutschen eingebürgerten entstanden, sind den oben angegebenen entsprechend.

Eine consequente durch neue Entdeckungen nicht umzustofsende Nomenclatur würde sich für die Sauerstoffverbindungen wohl nur nach einem Principe schaffen lassen, welches sich genau an die Zusammensetzung hält und darauf verzichtet, den Charakter der Substanzen zu bezeichnen, ähnlich dem weiter unten zu besprechenden Princip, welches Gmelin in Beziehung auf die Schwefel- und Halogenverbindungen befolgt hat. Allein das Ungewohnte, was darin liegt, wenn man statt Kupferoxydul sagen sollte Halbsauerstoffkupfer, und statt Schwefelsäure Dreifachsauerstoffschwefel, würde einem solchen Versuche schwerlich Nachfolge verschaffen. Viel wäre schon gewonnen, wenn man die Namen sämmtlicher Metalloxyde mit Ausschluss der entschiedenen reinen Säuren, und so auch die der indifferenten Metalloidoxyde in der Art bildete, dass man bei allen an den Namen des Radicals das Wort Oxyd anfügte und dieser Bildung dasjenige Multiplicationszahlwort vorsetzte, welches anzeigt, wieviel Aequivalente Sauerstoff mit einem Aequivalent des Radicals verbunden sind, z. B. Einfach-Eisenoxyd FeO und Anderthalb-Eisenoxyd Fe_2O_3, Halb-Kupferoxyd Cu_2O und Einfach-Kupferoxyd CuO, Zweifach-Manganoxyd für MnO_2, Einfach-Stickoxyd NO und Zweifach-Stickoxyd NO_2 etc. Bei den Säuren könnte man in derselben Weise verfahren, z. B. Einfach- (S_2O_2), Sechsfünftel- (S_5O_6), Fünfviertel- (S_4O_5), Fünfdrittel- (S_3O_5), Zweifach- (SO_2), Fünfhalbfach- (S_2O_5) und Dreifach- (SO_3) Schwefelsäure. Der Nachtheil, der in der vielleicht philologischen Mangelhaftigkeit solcher Namenbildung sowie darin läge, dass für die meisten schwankenden Oxyde dennoch zwei Namen fort existiren würden, möchte gewiss dadurch aufgewogen werden, dass wenigstens in der Nomenclatur der Säuren eine gröfsere Einfachheit und Consequenz entstände. Im gewerblichen Verkehr des gewöhnlichen Lebens werden doch stets Trivialnamen die herrschenden bleiben, wissenschaftliche Namen greifen in demselben nur dann Platz, wenn die Substanzen erst nach ihrer Benennung in Künsten und Ge-

werben benutzt werden, und es dürfte daher eine durch dies Princip bewirkte Entfremdung der wissenschaftlichen Nomenclatur von der volksthümlichen nicht sehr in Anschlag zu bringen seyn, wie dies ja denn auch bei der Bildung vieler neuer systematischer Namen — Acetylsäure, Monothionsäure — nicht geschehen ist.

B) Schwefel-, Selen-, Tellur-. Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Die consequenteste Nomenclatur dieser Verbindungen ist die von Gmelin, welcher dem Namen des Radicals den des betreffenden Amphigens oder Halogens, das den elektronegativen Bestandtheil ausmacht, und sodann noch dasjenige Multiplicationszahlwort vorsetzt, welches anzeigt, wie viel Aequivalente des letzteren mit einem Aequivalent des ersteren verbunden sind. Folgende Beispiele mögen dieses Princip veranschaulichen:

Halb-Schwefelphosphor	P_2S	Halb-Chlorschwefel	S_2Cl
Einfach-Schwefelphosphor	PS	Einfach-Chlorschwefel	SCl
Dreifach-Schwefelphosphor	PS_3	Zweifach-Chlorschwefel	SCl_2
Fünffach-Schwefelphosphor	PS_5	Dreifach-Chlorschwefel	SCl_3.
Zwölffach-Schwefelphosphor	PS_{12}		
Einfach-Chloreisen	$FeCl$	Halb-Bromkupfer	Cu_2Br
Anderthalb-Chloreisen	Fe_2Cl_3	Einfach-Bromkupfer	$CuBr$.

Das Wort einfach lässt Gmelin häufig auch fort.

Diese Nomenclatur verdient deswegen den Vorzug vor jeder anderen, weil sie mit großer Consequenz Einfachheit und Uebereinstimmung in die Benennung einer großen Anzahl von analogen Verbindnngen bringt und durch neue Entdeckungen niemals zu einer Aenderung veranlasst werden wird.

Berzelius bedient sich meistens zur Bezeichnung der in Rede stehenden Verbindungen Zusammensetzungen, welche aus dem Worte des Radicals und den Worten Subsulfuret, Sulfuret, Sesquisulfuret, Sulfid, Supersulfuret, Chlorür, Chlorid, Superchlorür, Superchlorid etc. gebildet sind. Ist von einem Element nur eine Schwefelverbindung bekannt, so gebraucht er häufig die einfachste Zusammensetzung (Schwefelsilber), namentlich wenn ein elektrochemisches Verhalten der Substanz unbekannt ist (Schwefelbor, Schwefelkiesel). Zur Bezeichnung der Schwefelverbindungen, welche vorzugsweise Sulfosäuren sind, bedient er sich im Allgemeinen des Wortes Sulfid, und für die Sulfobasen des Wortes Sulfuret, während die schwankenden Verbindungen bald Sulfuret, bald Sulfid genannt werden (Zinnsulfid und Zinnbisulfuret, SnS_2). Das Wort Supersulfuret gebraucht er im Allgemeinen, um die höchsten Schwefelverbindungen ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung im Besonderen oder den chemischen Charakter zu bezeichnen (Wasserstoff-, Phosphor- (PS_{12}), Arseniksupersulfuret (AsS_{18}).

Hat ein Element nur eine Schwefelverbindung mit saurem Charakter, so tritt das Wort Sulfid ein (Kohlensulfid), sind deren aber mehrere vorhanden, so werden die Namen in einer Weise gebildet, welche sich am besten durch folgende Zusammenstellung klar machen lässt.

Unterphosphoriges Sulfid	PS	Arseniges Sulfid	AsS_3
Phosphoriges Sulfid	PS_3	Arsensulfid	AsS_5
Phosphorsulfid	PS_5		

Vanadiniges Sulfid	VS_2	Molybdänsulfid	MoS_3
Vanadinsulfid	VS_3	Molybdänübersulfid	MoS_4.

Der Name Sulfuret wird im Besondern den niedrigsten basischen Schwefelverbindungen gegeben, ohne dass weiter auf die Formel derselben Rücksicht genommen wird, woher es kommt, dass Schwefelverbindungen der verschiedensten Zusammensetzung Sulfurete heifsen (Eisensulfuret, FeS, und Chromsulfuret, Cr_2S_3), sowie dass bei manchen Elementen die dem Oxyd, bei anderen die dem Oxydul analog zusammengesetzten Schwefelverbindungen mit diesem Worte benannt werden (Zinksulfuret, ZnS, und Osmiumsulfuret, OsS). Die höheren Schwefelungsstufen der Metalle nennt Berzelius Sesquisulfurete, Bisulfurete und Trisulfurete etc., ohne, namentlich wenn dadurch Analogien mit den betreffenden Sauerstoffverbindungen bezeichnet werden können, einen Unterschied zwischen solchen zu machen, welche als Sulfobasen in Sulfosalzen bekannt sind, und solchen, die es noch nicht sind (so z. B. Eisensesquisulfuret, Fe_2S_3, und Kobaltsesquisulfuret, Co_2S_3, von welchem letzteren bis jetzt Sulfosalze nicht existiren; ferner Platinbisulfuret, PtS_2, und Iridiumbisulfuret, IrS_2, endlich Iridiumtrisulfuret, IrS_3). Wie unter den letzteren Namen schon einige mit denen Gmelin's übereinstimmen, so sind die für die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden von Berzelius mit jenen vollständig gleichlautend (bisweilen freilich in lateinischer Uebersetzung (Calciumbisulfuret, CaS_2). Berzelius selbst hat jedoch das System dieser Nomenclatur nicht immer consequent durchgeführt, so nennt er z. B. die einzige basische Schwefelverbindung des Wismuths, Bi_2S_3, ihrer Formel wegen, Wismuthsesquisulfuret, und die nicht basische, Bi_2S_2, Wismuthsulfuret, ebenso die auch nur als indifferente bekannte Verbindung Au_2S, Goldsulfuret, wahrscheinlich weil er vermuthete, dass dieselben dennoch einen basischen Charakter besitzen; so nennt er ferner die niedrigsten Schwefelverbindungen von Kupfer und Quecksilber, Cu_2S und Hg_2S, obschon sie Sulfobasen sind, Subsulfurete.

Die Verbindungen, in denen Selen und Tellur als elektronegative Bestandtheile vorkommen, sind bis lang noch sehr unvollkommen studirt worden; man kennt von nur sehr wenigen Elementen mehr als eine solche Verbindung genau, weshalb eine künstlichere Nomenclatur, die übrigens der der Schwefelverbindungen analog ausgeführt werden könnte, nicht gebräuchlich.

Einfacher erscheint die von Berzelius angewendete Nomenclatur der Verbindungen der Halogene mit Radicalen, wozu wohl der Umstand, dass von vielen Elementen weniger Verbindungen dieser Art als mit Sauerstoff und Schwefel bekannt sind, einiges beiträgt. Im Allgemeinen bedient er sich der Zusammensetzung aus dem Namen des Radicals und Chlorür, Jodür, Bromür, Fluorür, Chlorid etc., Superchlorid etc., Sesquichlorür etc. und Sesquichlorid etc. Was das Specielle anbetrifft, so nennt er die den »Säuren« proportional zusammengesetzten Verbindungen Superchloride, Superbromide etc. (Phosphorsuperchlorid, PCl_5, Phosphorsuperbromid, PBr_5, und Molybdänsuperchlorid, $MoCl_3$), die den »...igen Säuren« proportional zusammengesetzten Superchlorüre etc. (Phosphorsuperchlorür, PCl_3, Arseniksuperchlorür, $AsCl_3$, Antimonsuperchlorür $SbCl_3$ etc.), während er für niedrigere Verbindungsstufen die Worte Chlorür, Chlorid etc. anwendet

(Schwefelsesquichlorür, S_2Cl_3, Schwefelchlorid, SCl, und Schwefelchlorür, S_2Cl). Bei den Metallen gebraucht er letztere Termini Chlorür, Jodür etc. für die den Oxydulen, Chlorid etc. für die den Oxyden und Sesquichlorür für die den Sesquioxyden analog zusammengesetzten Verbindungen (Kupferchlorür, Cu_2Cl, Eisenchlorür, $FeCl$, Eisenchlorid, Fe_2Cl_3, Platinchlorid, $PtCl_2$, Zinnsesquichlorür, Sn_2Cl_3) ohne jedoch eine vollständige Consequenz auch in diesem Punkte einzuhalten (WO_2 Wolframoxyd, WCl_2 Wolframchlorür, WO_3 Wolframsäure, WCl_3 Wolframchlorid).

Die übrigen Chemiker wenden meistens das eine oder das andere der geschilderten Nomenclatursysteme an (wobei jedoch zu bemerken, dass die meisten bei den Schwefelverbindungen Sulfür und Sulfid gebrauchen, wie Berzelius Chlorür und Chlorid bei den Chlorverbindungen etc., so wie dass sie die Wasserstoffverbindungen Hydrothion-, Hydrochlor-, Hydriodsäure etc. nennen), ohne eine consequente Durchführung des einen oder des anderen Systems stets für erforderlich zu halten (z. B. Phosphorchlorür, PCl_3, Phosphorchlorid, PCl_5, Arsensulfid, AsS_3, Fünffach-Schwefelarsen, AsS_5, Antimonsulfür, SbS_3, Antimonsulfid, SbS_4, Antimonpersulfid, SbS_5, Zinnsulfür, SnS, Zinnsulfid, Sn_2S_3, Zinnpersulfid, SnS_2 etc. Liebig).

Die Franzosen und Engländer benutzen die Worte Protosulfure, Deutosulfure, Persulfure, Protochlorure, Deutochlorure, Perchloride etc., wie die Namen Protoxyde etc.

Die übrigen der aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen aufser den genannten, sind noch zu wenig bekannt, als dass eine systematische Nomenclatur derselben Bedürfniss wäre.

II. Namen der Verbindungen zweiter Ordnung.

A) Sauerstoffsalze.

Die Namen der neutralen Sauerstoffsalze werden von allen Chemikern auf dieselbe Weise gebildet, indem man nämlich dem Namen der Basis ein aus dem Namen der Säure abgeleitetes Beiwort vorsetzt (schwefelsaures Kupferoxyd, schwefligsaures Kali); allein schon in derBezeichnung der sauren und basischen Salze finden sich Abweichungen. Einige bilden dieselben sämmtlich sowohl für saure als auch für basische Salze auf dieselbe Weise durch Zufügung eines Multiplicationszahlwortes zu dem Namen des neutralen Salzes, welches anzeigt, wie viel Atome Säure mit einem Atome Basis verbunden sind (Zweifach-schwefelsaures Kali, $KO \,.\, 2SO_3 + HO$, Anderthalb-schwefelsaures Kali, $2KO \,.\, 3SO_3 + HO$, Drittel-, und Halb-salpetersaures Bleioxyd, $2(3PbO \,.\, NO_5) + 4HO$ und $2PbO \,.\, NO_5$, Vierfünftel-kohlensaure Bittererde, $5MgO \,.\, 4CO_2 + HO$ — Gmelin). Andere weichen hiervon zwar nicht in der Benennung saurer, wohl aber basischer Salze insofern ab, als sie bei diesen durch das Zahlwort anzeigen, wie viel Atome Basis mehr als im neutralen Salz auf gleich viel Säure vorhanden sind, und noch das Wort basisch hinzufügen (zweifach-basisches schwefelsaures Kupferoxyd, $3\,CuO \,.\, SO_3$; — halbbasisches kohlensaures Kupferoxyd, $3CuO \,.\, 2CO_2$; — viertel-basische kohlensaure Bittererde etc. Berzelius).

Wirkliche Doppelsalze benennt man nach den Namen der

einfachen Salze, woraus sie bestehen, wobei jedoch der Name der Säure nicht zweimal gesetzt wird (schwefelsaures Eisenoxyd-Kali).

In der lateinischen Nomenclatur verfährt man gerade umgekehrt wie in der deutschen; man bildet den Namen eines Salzes aus einem von dem der Säure abgeleiteten Substantivum und einem aus dem der Basis gebildeten Adjectivum. Die Salze der verschiedenen Säuren eines und desselben Radicals unterscheidet man durch die Endsylben as und is, und die Vorsetzsylbe sub. (*Sulphas kalicus*, $KO . SO_3$, *Sulphis kalicus*, $KO . SO_2$; *Hyposulphas kalicus*, $KO . S_2O_5$, *Hyposulphis kalicus*, $KO . S_2O_2$ etc.). Die oben angeführten deutschen Namen für saure und basische Salze lassen sich hiernach leicht in die lateinische Nomenclatur übertragen, z. B. *Bisulphas kalicus* etc. Da es jetzt selten vorkommt, dass Abhandlungen chemischen Inhaltes in lateinischer Sprache geschrieben werden, so ist in der letzten Zeit die lateinische Nomenclatur der Salze nicht entsprechend den Fortschritten der Chemie ausgebildet worden. Es ist indessen die Kenntniss derselben doch nützlich, weil sie das Verständniss der französischen von Lavoisier und Guyton de Morveau begründeten Terminologie, nach welchen sie gebildet worden ist, sowie den englischen sehr erleichtert. (*Carbonate de potasse, carbonate of potassa*, $KO . CO_2$. *Sesquicarbonate de p.*, $2KO . 3CO_2$, *bicarbonate de p.*, $KO . 2CO_2$, *souschlorite de p.*, $KO . ClO$. *Sulfate d'alumine et de potasse*, $AlO_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24 HO$, etc. etc.). Verbindungen der Sauerstoffverbindungen mit Wasser nennt man Hydrate (ὕδωϱ, Wasser) (Kalihydrat, *Hydrate de potasse, Hydrat of potassa*).

B) Sulfosalze.

Die Namen dieser Verbindungen werden entweder aus denen der beiden Bestandtheile zusammengesetzt, wobei man nöthigenfalls durch ein geeignetes Zahlwort das Quantitätsverhältniss zwischen dem elektronegativen und dem elektropositiven Bestandtheil angiebt, wodurch freilich oft sehr schwerfällige Termini entstehen (Schwefelkohlenstoff, Schwefelkupfer; halbsaures Schwefelphosphor — Halbschwefelkupfer, $2Cu^2S + PS$, achtelsaures Fünffachschwefelphosphor — Einfachschwefelkupfer, $8CuS + PS^5$ — Gmelin), oder nach Analogie der oben besprochenen lateinischen Nomenclatur der Sauerstoffsalze gebildet (zweifach-basisches Kaliumsulfantimoniat, $3KS + SbS^5$), in welchem Falle indessen häufig auch noch die besondere Schwefelungsstufe des elektropositiven Theiles unterschieden werden muss (Sulfocarbonat von Kupfersulfuret, $CuS + CS_2$, Hyposulfophosphit von Kupfersubsulfuret, $Cu_2S + PS$ etc. Berzelius). In diesem Handwörterbuche benennen wir diese Verbindungen auf die Weise, dass wir auf den Namen des Sulfids nur den Namen des Metalls, dessen Schwefelverbindung damit vereinigt ist, folgen lassen. Z. B. Kohlensulfid-Kalium ($KS . CS_2$), und nur, wenn von dem Metalle mehrere Schwefelverbindungen existiren, die nähere Bezeichnung desselben eintreten lassen, z. B. Kohlensulfid-Eisensulfuret ($FeS . CS_2$) und Kohlensulfid-Eisensesquisulfuret ($Fe_2S_3 . CS_2$), wobei anomale Verhältnisse auch noch durch Einschiebung von Zahlwörtern bezeichnet werden könnten.

C) Substanzen, welche aus zwei Chlor-, Jod-, Brom- oder Fluorverbindungen bestehen.

Die Namen dieser Substanzen werden entweder aus denen der Be-

standtheile, $Sn\,Cl_2 + 2\,S\,Cl_2$, Zinnchlorid — Schwefelsuperchlorür (Berzelius), Zweifachchlorschwefel — Zweifachchlorzinn (Gmelin), oder nach Art der Namen der Doppelsalze, $K\,Cl + Pt\,Cl_2$, Kaliumplatinchlorid (Berzelius), Zweifachchlorplatinkalium (Gmelin) gebildet. Da es in der Regel nur eine Verbindungsstufe der beiden Haloïdverbindungen giebt, so kann in den meisten Fällen darauf verzichtet werden, das Verhältniss, in welchem beide Bestandtheile mit einander verbunden sind, auf besondere Weise in dem Namen anzudeuten, was übrigens nach einer der bei den Sauerstoffsalzen angegebenen Methoden immerhin möglich wäre, wenn es gleich zu höchst unbequemen Namen führen würde.

D) Substanzen, welche aus einer Sauerstoffverbindung einerseits und einer Schwefel-, Selen-, Tellur-, Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluorverbindung andererseits bestehen,

nennt man im Allgemeinen, je nachdem die Sauerstoffverbindung eine Säure oder Basis ist, Acisulfide, -chloride, -jodide etc., beziehungsweise Oxysulfide etc. Einige Chemiker bilden im Besondern die Namen dieser Verbindungen, indem sie die Namen der beiden Bestandtheile zusammensetzen und darauf verzichten, das Verhältniss, in welchem diese mit einander verbunden sind, anders als durch Formeln auszudrücken (Bleioxyd-Chlorblei, Gmelin). Andere Chemiker jedoch haben Namen für diese Verbindungen aufzustellen gesucht, welche die Zusammensetzung genau wieder geben. Da nämlich kaum andere Verbindungen bekannt sind als solche, in denen die Oxydationsstufe mit der analogen Schwefel-, Chlorverbindung etc. vereinigt ist, so ist, wenn man die letztere mit ihrem systematischen Namen anführt, die weitere ausdrückliche Bezeichnung der ersteren gar nicht erforderlich, und wenn man Namen bildet, wie saures Dreifach-Schwefelantimon und basisches Schwefelkupfer (Gmelin) oder basisches Kupfersulfuret (Berzelius), durch welche in ersterem durch »saures«, in letzterem durch »basisches« die Gegenwart der Oxydationsstufe angezeigt seyn soll, so versteht sich von selbst, dass antimonige Säure und Kupferoxyd die betreffenden Oxydationsstufen sind. Durch hinzugefügte Beiworte kann man aufserdem noch das Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen andeuten (Zweifach-basisches Chlorblei, $Pb\,Cl + 2\,Pb\,O$, Kohlen-Aci-Tri-Super-Chlorid, $3\,C\,Cl_2 + C\,O_2$, Schwefelquinquaci-Superchlorid, $S\,Cl^3 + 5\,S\,O_3$, Berzelius etc.)

Auch für Substanzen, die aus einer Schwefel- und einer Chlor- oder Brom- etc. Verbindung bestehen, lassen sich die Namen nach ähnlichen Principien bilden (Dreifach-schwefelbasisches Chlorblei, $3\,Pb\,S + Pb\,Cl$ etc.).

Es ist noch ein Nomenclaturprincip zu erwähnen, welches Gmelin [1]) vor einigen Jahren vorschlagsweise veröffentlicht hat. Hiernach werden die Elemente durch Worte bezeichnet, deren charakteristischer Typus durch Consonanten ausgedrückt wird, welche aus den bisher üblichen Namen der Elemente entlehnt worden. Nur wenn freie Elemente bezeichnet werden sollen, wird der Name zweisilbig gebraucht, indem die letzte Sylbe ein unbetontes e ist, welches wegfällt, sobald das Element in Verbindungen genannt werden soll. Alle Namen ent-

[1]) Handbuch, 4te Aufl. IV, S. 132 u. ff.

halten, so lange 1 Aequivalent des Elementes bezeichnet werden soll, den betonten Vocal a, mit welchem die Namen der Metalloïde beginnen, während in denen der Metalle der Anfangsbuchstabe ein Consonant ist. Die Namen für 1 Aequivalent der Elemente sind:

Ane	= Sauerstoff	Ale	= Wasserstoff
Ase	= Kohlenstoff	Are	= Bor
Ape	= Phosphor	Afe	= Schwefel
Asche (gedehnt)	= Jod	Ame	= Brom
Ake	= Chlor	Alfe	= Fluor
Ate	= Stickstoff.		
Pate (Potasse)	= Kalium	Nate	= Natrium
Late	= Lithium	Bare	= Barium
Stare	= Strontium	Care	= Calcium
Talke	= Magnesium	Lante	= Lanthan
Zarme	= Cerium.		

Garte (Godolin und Yterium) = Yttrium,
Glake (Glycium) = Beryllium,
Talme (Thon und Alumin) = Aluminium
Zarke=(Zirkonium), Tarune= Thorium
Kalse = Kiesel.

Manke (Menakan, ein Ort in Cornwallis, wo Titaneisen vorkommt) = Titan, Talte = Titan, Walfe = Wolfram, Malde = Molybdän, Vante = Vanadium, Krome = Chrom, Ranse = Uran, Ganne = Mangan, Karse = Arsenik, Mante = Antimon, Tarle = Tellur, Marxe = Wismuth (Marcasita), Zakke = Zink, Galme (Galmei) = Kadmium, Stanne = Zinn, Plambe = Blei, Marte = Eisen, Snalte (von Smalte) = Kobalt, Nalke = Nickel, Karpe (Cuprum) = Kupfer, Kwakke = Quecksilber, Targe (Argentum) = Silber, Galte = Gold, Plate = Platin, Prade = Rhodium, Parte = Iridium, Pasme = Osmium.

Die Namen für Verbindungen aus 2 Elementen zu je einem Atom, ergeben sich, wenn man den Namen des elektronegativen Bestandtheils auf den des positiven folgen lässt, nach dem Obigen leicht in folgender Weise: Alan = HO, Alaf = HS, Alak = HCl, Atan = NO, Patan = KO, Gannan = MnO etc.

Das Vielfache des Aequivalentes eines Elementes wird angedeutet, indem man das a der charakteristischen Sylbe des Namens mit

e,	i,	o,	u,	ai,	aü,	au,	ö,	ü	vertauscht, je nachdem
2,	3,	4,	5,	6,	7,	8,	9	10	Aequivalente des Elementes

zu bezeichnen sind. Z. B.:

Afen = SO_2, Afin = SO_3, Efen = S_2O_2, Efun = S_2O_5, Ifun = S_3O_5, Ofun = S_4O_5, Akaün = ClO_7, Plimbon = Pb_3O_4, Mirton = Fe_3O_4 etc., Atel = NH_2, Atil = NH_3, Atol = NH_4, Atolak = NH_4Cl etc.

Die Namen solcher wasserfreier neutraler Salze, deren Basis 1 At. Sauerstoff enthält, ergeben sich folgendermaafsen: Patan - Afin = $KO \,.\, SO_3$, Caran - Atun = $CaO \,.\, NO_5$, Natan - Asen = $NaO \,.\, CO_2$, Baran - Akaün = $BaO \,.\, ClO_7$ etc., so wie die gewisser Doppelhaloidsalze Atolak - Platek = $NH_4Cl + PtCl_2$.

Kommt in einem wasserfreien Salze der eine oder der andere Bestandtheil in mehr als 1 Atom vor, so wird seinem Namen noch der

Vocal aus der obigen Liste vorgesetzt, welcher der betreffenden Zahl entspricht, jedoch, des Wohlklanges wegen ein j, welcher Buchstabe in keinem Namen vorkommt, dahinter eingeschaltet, wenn das Wort schon an und für sich mit einem Vocal anfängt, so dass Ijafin z. B. $3\,SO_3$ bedeutet. Fängt das Wort mit einem Consonanten an, so wird das j noch vor den multiplicirenden Vocal gesetzt, so dass Jepatan $2\,KO$ bedeutet. Hiernach ergeben sich die Namen: Mertin-Ijafin $= Fe_2O_3 \,.\, SO_3$, Patan-Ejasen $= KO \,.\, 2\,CO_2$, Jinatan-Apun $= 3NaO.PO_5$ etc. — Auch die Namen wasserfreier Doppelsalze lassen sich hiernach einfach construiren, z. B. Patan-Afin-Snaltan-Afin $= KO \,.\, SO_3 + CoO \,.\, SO_3$, oder besser, wie Gmelin meint, Patan-Snaltan-Ejafin: $KO.CoO + 2SO_3$; Atil Jetalkan-Apun $= NH_3 + 2MgO + PO_5$ etc.

Das Wasser benennt Gmelin nach den angegebenen Principien nur dann, wenn es als Hydratwasser oder als basisches Wasser auftritt; den Namen des Krystallwassers bildet er dagegen nach folgender Tabelle:

Was,	Wes,	Wis	etc.
1	2	3	
Wasü,	Wasa,	Wase	etc.
10	11	12	
Wesü	Wesa,	Wese	etc.,
20	21	22	

so dass Afin-Alan $= SO_3 \,.\, HO$, Patan-Alan-Ejafin $= KO \,.\, HO + 2\,SO_3$, dagegen Natan-Afin-Wesü $= NaO \,.\, SO_3 + 10$ aq., Jenatan-Alan-Apun-Weso $= 2\,NaO \,.\, HO \,.\, PO_5 + 24\,HO$ und Natan-Ejalan-Apun-Wes $= NaO \,.\, 2HO \,.\, PO_5 + 2\,HO$ seyn würde.

Namen der organischen Verbindungen.

Es möchte wohl als eine vergebliche Bemühung erscheinen, in der organischen Chemie, in deren Gebiete täglich neue Substanzen, neue Entstehungsarten und Zersetzungsprocesse aufgefunden werden, ein die ganzen Kenntnisse umfassendes System aufzustellen mit der Hoffuung, dass dasselbe nach Verlauf eines Decenniums noch Bestand haben könnte. Unter den allgemeinen Gesetzen, welche man aufgestellt hat, ist kaum eins ohne irgend welchen Widerspruch geblieben, und ohne dass andere Forscher ein anderes an seine Stelle zu setzen versucht hätten; diejenigen Chemiker, welche eine gewisse Anzahl dieser Gesetze im Princip übereinstimmend anerkennen, weichen doch meistens in der Ausdehnung, welche sie denselben über eine Anzahl von Verbindungen geben, ab.

Demgemäſs ist auch die Nomenclatur der organischen Verbindungen noch wenig geordnet. Diejenigen der letzteren, welche sich allgemeinen Gesetzen nicht unterordnen lassen, führen Namen, welche jeder Beziehung zu einer systematischen Auffassung ermangeln und, Trivialnamen vergleichbar, in der Regel von äuſseren Eigenschaften entlehnt worden sind, z. B. Kreosot (*κρέας*, Fleisch und *σώζειν*, erhalten), Picamar (*pix*, Pech und *amarus*, bitter). Verbindungen, deren Verhalten von mehreren Chemikern gleichzeitig und unabhängig von einander studirt worden ist, oder welche von verschiedenen aus verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet werden, führen oft mehrere Namen, von denen

in der Regel einige Trivialnamen sind. So heifst das Anilin auch Krystallin, weil es mit Säuren krystallisirbare Verbindungen eingeht, Kyanol (κύανος, blau, und *oleum*, Oel) weil es durch Chlorkalk blau gefärbt wird, Benzidam, weil es als eine Verbindung von Mitscherlich's Benzid mit Amid angesehen werden kannn, $C_{12}H_5 + NH_2$, Phenylamin (s. u.) und, nach Laurent, Amidophenas (s. u.); so heifst ferner das Chloräthyl auch leichter Salzäther, das Dreifachchlorformyl auch Chloroform etc. Es kann nicht unsere Aufgabe seyn, die Namen aller organischen Verbindungen zu besprechen, noch auch die den verschiedenen Systemen eigenthümlichen Synonyme jeder Verbindung, die wir erwähnen werden, anzuführen und zu erklären. Wir werden uns darauf beschränken müssen, die allgemeinen Principien der Benennungen in solchen Abtheilungen abzuhandeln, welche ein systematisches Ganzes bilden und deren Systeme dabei unter den Chemikern in so ausgedehnte Aufnahme gekommen sind, dass sie für den heutigen Standpunkt der Chemie allgemeinere Wichtigkeit haben. In Bezug auf die übrigen Namen verweisen wir auf die einzelnen Artikel dieses Werkes.

Wenn wir aus diesem Gesichtspunkte die Radicaltheorie von Berzelius und dieHerntheorie von Laurent und Gmelin in's Auge fassen, werden wir so ziemlich alle Grundsätze erschöpfen, welche zur Orientirung in chemischen Werken erforderlich sind.

I. Zusammengesetzte Radicale.

Die organische Chemie lehrt eine grofse Menge von Substanzen kennen, in welchen man, ihrer Aehnlichkeit mit anorganischen Verbindungen wegen, nach Berzelius, der diese Theorie zuerst aufgestellt und vorzüglich ausgebildet hat, die Gegenwart zusammengesetzter, meistens nicht isolirbarer Radicale annimmt, d. h. Complexe von Elementen (CH, HN, CH und N, CH und Metalle, CN und S, vielleicht auch CH u. O) welche, ein Ganzes bildend, sich hinsichtlich ihres Vereinigungsstrebens, namentlich aber hinsichtlich des chemischen Charakters ihrer Verbindungen wie Elemente verhalten, und deren verschiedene Zusammensetzung im Allgemeinen durch verschiedene Endsylben in ihren Namen angedeutet wird, deren Stämme man bei den einzelnen Radicalen von specifischen Beziehungen entlehnt.

Die Namen der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale werden durch die Anhängesylbe yl (ὕλη, Stoff) gebildet, indem man dieselbe an einen aus dem Ursprunge der betreffenden Substanz oder von ihren Eigenschaften hergeleiteten Stamm anhängt, z. B. Aethyl von Aether; Methyl von μέθυ, Wein; Amyl von ἄμυλον, Stärkemehl, wegen des Zusammenhanges des Kartoffelfuselöls, worin das Radical vorhanden, mit dem Stärkemehl; Oenyl, von οἶνος, Wein, wegen seiner flüchtigen, geistigen Beschaffenheit; das Radical des Acetons (*acetum*, Essig, weil es aus der Essigsäure in sehr hoher Temperatur entseht); Lipyl (λίπος, Talg); das von Berzelius im Glycerin (γλυκύς, süfs) angenommene Radical; — Acetyl, Formyl (*formica*, Ameise); Tartryl, das von Berzelius in der Weinsteinsäure angenommene Radical (*tartarus* oder *tartarum* wurde der Weinstein zuerst im 11. Jahrhundert von den Alchemisten genannt; nach Kopp soll *tartar* der arabische Name des Weinsteins seyn); Margaryl, das von

Berzelius in der Stearinsäure (στέαρ, Talg) und in der Margarinsäure angenommene Radical (μάργαρον, Perle, wegen der äufseren Erscheinung des Margarins) etc., etc.

Es war die im Vorstehenden angegebene Anwendung der Anhängesilbe yl die ursprüngliche, später ist sie aber auch auf Radicale ausgedehnt worden, welche noch andere Elemente enthalten, z. B. Kakodyl (C_4H_6As) von κακώδης, übel riechend (Syn. Arsenmethyl, weil es als aus Methyl und Arsenik zusammengesetzt angesehen werden kann; früher, ehe man den chemischen Charakter des Kakodyls genau kannte, hiefs sein Oxyd Alkarsin, C_4H_6AsO, weil dasselbe seiner Zusammensetzung nach als Alkohol angesehen werden konnte, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aeq. Arsenik ersetzt worden, wie die Kakodylsäure zuerst Alkargen, Alkarsin und γίγνομαι, ich entstehe); Stibäthyl, $(C_4H_5)_3Sb$, Telluräthyl, C_4H_5Te etc. Mehrere Chemiker nehmen in manchen Radicalen, welche Berzelius als aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend ansah, neuerdings Sauerstoff an, ohne jedoch in der Bildung des Namens eine Aenderung eintreten zu lassen. So ist z. B. die im Benzoëharz enthaltene Säure, die Benzoësäure, nach Berzelius im Hydratzustande $C_{14}H_5 . O_3 + HO$ und das hypothetische Benzoyl $C_{14}H_5$, nach Liebig dagegen erstere $C_{14}H_5O_2 . O + HO$, letzteres $C_{14}H_5O_2$; so auch Gerhardt's Acetyl etc.

Einige dieser Radicale bilden mit Sauerstoff basische Oxyde, andere Säuren, und manches der letzteren entsteht bei gewissen Zersetzungsprocessen aus Verbindungen desjenigen der ersteren, welches mit demselben gleiche Kohlenstoffäquivalente enthält, so dass die Verbindungen je zweier Radicale eine natürliche Familie bilden. Analoge Glieder mehrerer solcher Familien hat man mit gemeinschaftlichen Gattungsnamen bezeichnet, weswegen wir hier einige derselben näher aufführen. Das allgemeine Schema solcher Familien ist folgendes:

C_xH_y	= Alkoholradical.
$C_xH_y . O$	= Aether.
$C_xH_y . O + HO$	= Alkohol.
$C_xH_y . O$ + Sauerstoffsäure	= Sauerstoffsäureäther.
C_xH_y + Halogen	= Wasserstoffsäureäther.
C_xH_{y-2}	= Aldehydradical.
$C_xH_{y-2} . O + HO$	= Aldehyd (d. h. *Alkohol dehydrogenatus*).
$C_xH_{y-2} . O_3 + HO$	= Hydrat der Säure des Aldehydradicals.

Am vollständigsten sind die Glieder dieser Reihe beim Aether bekannt; für sie galten obige Gattungsnamen zuerst auch als Specialnamen und die Erweiterung trat erst ein, als mehrere derartige Reihen beobachtet worden waren. Zur weiteren Ausführung mögen hier noch folgende Reihen Platz finden:

Aethylreihe:

C_4H_5	= Aethyl.
$C_4H_5 . O$	= Aethyloxyd (gewöhnlicher Aether).
$C_4H_5 . O + HO$	= Aethyloxydhydrat (gewöhnl. Alkohol).
$C_4H_5O + SO_3$	= Schwefelsaures Aethyloxyd, Schwefelsäureäther.

$C_4H_5O + CO_2$ = Kohlensaures Aethyloxyd (Kohlensäureäther).
$C_4H_5 . Cl$ = Chloräthyl (Chlorwasserstoffäther).
C_4H_3 = Acetyl.
$C_4H_3 . O + HO$ = Acetyloxydhydrat (Aldehyd).
$C_4H_3 . O_3 + HO$ = Hydrat der Acetylsäure (Essigsäure).

Methylreihe:

C_2H_3 = Methyl.
C_2H_3O = Methyloxyd (Methyläther).

$C_2H_3O + HO$ = Methyloxydhydrat (Methylalkohol, Holzgeist)
C_2H = Formyl.
$C_2H . O + HO$ = Formaldehyd (Aldehyd der Ameisensäure.)?
$C_2H . O_3 + HO$ = Hydrat der Formylsäure (Ameisensäure).

So gehören Amyläther (Amyloxyd, $C_{10}H_{11} . O$,) Valaldehyd ($C_{10}H_9 . O + HO$) und Baldriansäure (Valeriansäure, in *valeriana officinalis* vorkommend, $C_{10}H_9 . O_3 + HO$), aus welcher Kolbe das Valyl (C_8H_9) durch galvanische Zersetzung abgeschieden hat, zusammen, ferner das Cetyloxydhydrat (Aethal, $C_{32}H_{33} . O + HO$) und das Aethalsäurehydrat ($C_{32}H_{31} . O_3 + HO$) etc. Mitunter hat man auch hypothetisch gewisse Radicale als existirend angenommen, ohne selbst ihre Alkohole abscheiden zu können, weil es Säuren giebt, die der procentischen Zusammensetzung nach die Aldehydsäuren derselben seyn würden; so das Propyl, C_6H_7, dessen Aldehydsäure die Propionsäure (Metacetonsäure, $C_6H_5O_3 + HO$, eine fette Säure) seyn würde, deren Namen aus πρῶτος, zuerst, und πῖον, Fett, gebildet ist, weil sie unter den fetten Säuren die erste, d. h. mit geringstem Kohlenstoffgehalt ist.

Die Aldehydsäuren gehen aus den Alkoholen durch Oxydationsprocesse hervor, wodurch ein Theil des Wasserstoffs in Form von Wasser aus ihnen entfernt wird und mit dem Rest sich noch mehr Sauerstoff verbindet. Bevor jedoch solche Oxydationen vollkommen beendigt sind, entstehen hierbei häufig andere Substanzen als intermediäre Oxydationsproducte, welche man meistens unter Anfügung der Endsylbe al bezeichnet; so entsteht aus dem Aethylalkohol das Acetal ($3 C_4H_6O_2 + 2 O = C_{12}H_{14}O_4 + 4 HO$), aus dem Methylalkohol das Formal oder Methylal etc. Jedoch ist hierbei zu bemerken, dass die Endsylbe al auch zur Bezeichnung gewisser anderer Körper, z. B. Aethal (s. oben), ein Bestandtheil des Wallraths, sowie zur Bezeichnung gewisser Substitutionsproducte des Aethylaldehyds (s. u.) benutzt wird.

Das erste aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Radical, welches man kennen lernte, C_2N, nannte man wegen der blauen Farbe einer Eisenverbindung desselben Cyan (κύανος, blau) und wandte später, nach Berzelius Vorschlage, die Endsylbe an auch zur Bezeichnung anderer (Melan, μέλι, Honig, wegen seiner gelben Farbe, von Liebig, der es entdeckte, Melon, auch Mellon genannt), aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Radicale an. Auch als man ein Radical, welches als aus Cyan und Schwefel bestehend angesehen werden kann, aufgefunden hatte ($C_2NS_2 = CyS_2$), änderte Berzelius den Namen Schwefelcyan, den es zuerst erhielt, weil derselbe sich nur für Sulfide und Sulfurete passe, unter Beibehaltung der End-

silbe an in Rhodan (ῥοδίος, roth, wegen der Farbe, welche die Wasserstoffsäure in Eisenoxydsalzen hervorruft), und führte auch zur Bezeichnung ferner entdeckter aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestehender Radicale die Beibehaltung der Endsylbe an ein, z. B. Xanthan ($C_2 NS_3$, von ξανθός, gelb, weil sowohl die Wasserstoff- als auch viele Metallverbindungen gelb sind).

In den von Berzelius als Doppelverbindungen von Cyanmetallen, namentlich Cyankalium und Cyanwasserstoff einerseits, mit Eisencyanür, Eisencyanid und Kobaltcyanid andererseits angesehenen Substanzen nehmen Liebig und nach ihm viele Chemiker zusammengesetzte Radicale an, welche, hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung, als Verbindungen von Cyan mit Eisen oder Kobalt in verschiedenen Verhältnissen angesehen werden können, und wenden auch zur Bezeichnung dieser Radicale die Endsylbe an an; z. B.:

Ferrocyan $= C_6 N_3 Fe =$ Cfy
Ferridcyan $= C_{12} N_6 Fe_2 = 2$ Cfy und
Kobaltidcyan $= C_{12} N_6 Co_2 = 2$ Cky.

Ersteres bildet mit 2 Aeq. Wasserstoff eine zweibasische Wasserstoffsäure, die beiden anderen dreibasische Wasserstoffsäuren, in denen der Wasserstoff durch äquivalente Mengen von Metallen ersetzt werden kann.

Hiernach ist
die Ferrocyanwasserstoffsäure (Cfy + 2 H)
gleich der Eisenblausäure (Fe Cy + 2 H Cy),
das Ferrocyankalium (Cfy + 2 K)
gleich dem Kaliumeisencyanür (Fe Cy + 2 K Cy),
das Ferrocyanideisen (3 Cfy + $2 Fe_2$)
gleich dem Eisencyanürcyanid (3 Fe Cy + $2 Fe_2 Cy_3$),
das Ferridcyankalium (2 Cfy + 3 K)
gleich dem Kaliumeisencyanid ($Fe_2 Cy_3$ + 3 K Cy) etc.

Radicale, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, werden, ebenfalls nach Berzelius Vorschlage, in der Regel durch die Anhängesylbe en bezeichnet, z. B. Cyanuren, $C_6 H_3 N_3$, Lithen, $C_5 H_2 N_2$ (Radical der Harnsäure, λίθος, weil die Harnsäure den Hauptbestandtheil mancher Blasensteine ausmacht).

Es giebt nur ein aus Stickstoff und Wasserstoff bestehendes (hypothetisches) Radical, nämlich das Ammonium, (NH_4) welches so benannt worden, weil es aus dem Ammoniak (NH_3) durch Aufnahme eines Aequivalents Wasserstoffes entsteht. Der Name *Sal ammoniacum* (zusammengezogen Salmiak, NH_4 Cl), woraus Ammoniak entstanden, kommt von der sandreichen ägyptischen Landschaft Ammonia (ἄμμος, Sand). Die Naturhistoriker des classischen Alterthums kannten unseren heutigen Salmiak nicht; *Sal ammoniacum* nannten sie das Steinsalz. Geber, ein Chemiker des achten Jahrhunderts, war der erste, der den wirklichen Salmiak beschrieb; in den lateinischen Uebersetzungen seiner in arabischer Sprache abgefassten Werke, welche zuerst im 16. J hrhundert erschienen, heifst der Salmiak bald *Sal ammoniacum,* bald *Sal armoniacum.* Seit jener Zeit wurden diese beiden Namen, bald mehr der eine, bald mehr der andere gebraucht. Bis zum 17. Jahrhundert war der Name *Sal armoniacum* vorherrschend, gegen Ende desselben Jahrhunderts kam der zusammengezogene Name Salmiak auf und wurde im 18. Jahrhundert der herrschende.

Es wird nicht erforderlich seyn, über die Verbindungen aller dieser Radicale mit anderen Elementen etwas weiteres zu erwähnen, als dass ihre Namen nach denselben Principien gebildet werden, welche wir oben bei der Behandlung der anorganischen Verbindungen dargelegt haben (Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium $= NH_4S + HS$, Aethyloxydhydrat $= C_4H_5O + HO$, Formylsäurehydrat $= C_2HO_3 + HO$, Quecksilbercyanid oder Einfachcyanquecksilber $= Hg\,Cy$ etc.

Die Endsylbe in hat man zur Bezeichnung der verschiedenartigsten organischen Verbindungen benutzt, indem es lange Zeit an einem festen Princip für ihre Anwendung fehlte; so nannte man einen Bestandtheil der Blutkügelchen und die Ursache ihrer rothen Farbe Hämatin, *αἷμα*, Blut), ein Bestandtheil des Kampecheholzes, der durch Oxydationsprocesse in einen rothen Farbstoff übergeht, Hämatoxylin (*ξύλον*, Holz), und jenen Farbstoff selbst, Hämateïn; sodann verschiedene Modificationen des Eiweißes, Albumin (*albumen*), Fibrin (*fibra*, Faser), Casein; eine Modification des Amylums (welche in *Inula Helenium*, *Dahlia* und *Datisca* vorkommt), Inulin, Helenin, Dahlin und Datiscin; eine aus der Stärke durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure darstellbare Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, den polarisirten Lichstrahl nach Rechts abzulenken, Dextrin, einen im Steinkohlentheer enthaltenden Körper, Naphtalin, ferner gewisse stickstofffreie, indifferente, krystallisirbare Substanzen in manchen Pflanzen, z. B. Salicin (*salix*), Peucedanin (*Peucedanum*) etc.

Frühzeitig stimmte man jedoch darin überein, gewisse, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff oder aus diesen Elementen und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe, welche hinsichtlich ihres chemischen Charakters und ihrer alkalischen Reaction mit dem Ammoniak mehr oder weniger Aehnlichkeit besitzen (Pflanzenbasen, Alkaloide), unter Benutzung der Endsylbe in zu benennen, z. B. Atropin (*Atropa Belladonna*), Solanin (*Solanum*), Chinin (Chinarinde), Morphin (auch Morpheum, wegen seiner einschläfernden Wirkungen, Morpheus), Emetin (*ἐμέειν*, sich erbrechen, von der brechenerregenden Eigenschaft) etc. Lange Zeit kannte man nur solche natürliche organische Basen, und als man später künstliche Substanzen darstellen lernte, welche zu derselben Classe gerechnet werden mussten, behielt man auch für diese die Bildungsweise der Namen bei, z. B. Anilin, welches aus dem Indigo durch Einwirkung concentrirter Kalilauge gewonnen wird (*Indigofera Anil* — von *ἀνειρέω*, aufwickeln, entwickeln — heifst eine sehr rasch wachsende Indigo enthaltende Pflanze), Pikolin (*Pix* und *oleum*) ein Bestandtheil des Steinkohlentheers, Furfurin (aus dem Kleieöl durch Ammoniak gebildet, *furfur*, Kleie), Thialdin (*θεῖον* und Aldehyd, s. o., weil es aus Aldehydammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht).

Unter den künstlich darstellbaren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloiden hat man in den letzten Jahren eine Anzahl kennen gelernt, welche in vielen Beziehungen eine überaus grofse Uebereinstimmung mit dem Ammoniak zeigen, und als Ammoniak betrachtet werden müssen, in welchem anstatt eines oder zweier oder aller drei Aequivalente Wasserstoff gewisse aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Alkoholradicale (Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl, etc.) in sehr mannigfaltiger Combination enthalten sind.

Die ganze Classe dieser Verbindungen nennt man Amine, und diejenigen derselben, in welchen 1 Aequivalent Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff vertreten ist, nach dem Vorschlage Hofmann's, Amidbasen (wiewohl sie eigentlich keine Basen sind, sondern erst durch Aufnahme der Elemente eines Aequivalentes Wassser zu Basen werden), und bildet deren Namen im Einzelnen, indem man an den Namen des betreffenden Kohlenwasserstoffs die Sylben amin anhängt, z. B.:

Methylamin $= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N.$

Aethylamin $= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Phenylamin (s. u.) $= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N.$ (Syn. mit Anilin) etc.

Kommen in einem Amin mehrere Kohlenwasserstoffe vor, so lässt man im Namen desselben die Namen der einzelnen, nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome aufeinander folgen, und deutet das mehrfache Vorkommen eines oder des anderen Kohlenwasserstoffs durch griechische Zahlworte an. Diejenigen dieser Amine, welche durch Ersetzung zweier Wasserstoffäquivalente in Ammoniak entstehen, nennt man im Allgemeinen Imidbasen.

Hierher gehören:

Bimethylamin $= \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N = C_4H_7N.$

Biäthylamin $= \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N = C_8H_{11}N.$

Aethylophenylamin $= \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{16}H_{11}N$ etc.

Amine, welche durch Eintreten von 3 Aequivalenten von Kohlenwasserstoffen statt des Wasserstoffes im Ammoniak entstanden sind, heifsen im Allgemeinen Nitrilbasen, z. B.

Triäthylamin $= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{12}H_{15}N.$

Trimethylamin $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N = C_6H_9N$

Biäthylpohenylamin $= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{20}H_{15}N.$

Methyläthylophenylamin $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{18}H_{13}N$ etc.

Treffen diese Amine mit Wasserstoffsäuren zusammen, so assimi-

liren sie deren Wasserstoff und es bilden sich, dem Ammonium analoge, nicht isolirbare Radicale, welche mit dem Halogen zu einem Haloidsalz verbunden bleiben. Die Namen dieser Radicale bildet man aus denen der Amine, indem man die Endsylben aus letzteren weglässt und die -ammonium an ihre Stelle setzt, z. B.:

Aethylammoniumchlorid $= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + Cl = C_4H_8NCl.$

Biäthylammoniumjodid $= \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + I = C_8H_{12}NI.$

Triäthylammoniumbromid $= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + Br = C_{12}H_{16}NBr$ etc.

Die Oxyde dieser Radicale könnte man im Allgemeinen, vielleicht nicht unzweckmäſsig Amidium-, Imidium-, Nitriliumoxyde nennen, im Besondern werden die Namen nach den für ähnliche Fälle bereits dargelegten Principien gebildet z. B. Aethylammoniumoxydhydrat

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N . O + HO = C_4H_8NO + HO$$

salpetersaures Biäthylammoniumoxyd, schwefelsaures Methylophenylammoniumoxyd, kohlensaures Methyläthylophenylammoniumoxyd etc.

Treffen die Nitrilbasen mit den Halogenverbindungen der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe unter geeigneten Bedingungen zusammen, so assimiliren sie auch diesen Kohlenwasserstoff noch und bilden damit neue Radicale, welche mit dem Halogen zu Haloidsalzen verbunden bleiben, aus welchem sich Oxydhydrate (oft als krystallisirbare Körper) abscheiden lassen, welche als Ammoniumoxydhydrat anzusehen sind, in dessen Ammonium nun alle Aequivalente Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe ersetzt sind, so dass die Radicale die Formel

$$(C_xH_y)_4N$$

haben. Die Nomenclatur dieser Verbindungen wird sich am zweckmäſsigsten aus folgenden Beispielen abstrahiren lassen:

Tetraäthylammonium $= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{16}H_{20}N.$

Methylobiäthylamylammonium $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N = C_{20}H_{24}N.$

Methyläthylamylophenylammonium $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N = C_{28}H_{24}N.$

Teträthylammoniumoxydhydrat, schwefelsaures Teträthylammoniumoxyd etc.

Das Ammoniak behält die Fähigkeit, seine Wasserstoffäquivalente gegen die genannten Kohlenwasserstoffe umzutauschen, auch in gewissen Verbindungen, z. B. im Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), den Berzelius als eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit dem Paarling C_2HNO_2 ansieht und ihn Urenoxyd-Ammoniak (οὖρον, Harn; Uren würde das hypothetische Radical C_2HN seyn) nennt, nach Analogie seiner Namenbildung für die Alkaloide, welche er ebenfalls als solche Paarungen des Ammoniaks betrachtet (Atropinammoniak, Chininammoniak, Anilinammoniak etc.). Wie sich der Harnstoff aus cyansaurem Ammoniumoxyd bildet, wenn dessen wässerige Lösung erwärmt wird, so entstehen unter denselben Bedingungen aus den cyansauren Salzen der Amid-, Imid- und Nitriliumoxyde krystallisirbare Substanzen, welche in ihren äufseren Eigenschaften, so wie in ihrem chemischen Verhalten dem Harnstoff vollkommen ähnlich sind. Man nennt diese Verbindungen daher auch im Allgemeinen Harnstoffe und bildet ihre Specialnamen nach ähnlichen Grundsätzen wie die der Amine, z. B.:

Methylharnstoff

$$= C_2 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2O_2 = C_2HNO_2 + \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Bimethylharnstoff

$$= C_2 \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N_2O_2 = CH_2NO_2 + \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Methyläthylharnstoff

$$= C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_2O_2 = C_2HNO_2 + \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Bekanntlich wird trockenes Ammoniakgas von vielen wasserfreien Sauerstoffsalzen der Metalle absorbirt, wodurch Substanzen entstehen, welche von Berzelius gepaarte Verbindungen der Salze mit Ammoniak genannt wurden, z. B. $ZnO \,.\, SO_3 + 5\,NH_3$ etc.; auch die Auflösungen, welche entstehen, wenn man Auflösungen jener Salze mit einem Ueberschuss von Ammoniaklösung vermischt, enthalten dieselben Substanzen. Vor Kurzem hat nun Hugo Müller nachgewiesen, dass aus der gelben Verbindung $PdCl + NH_3$ sich durch Silberoxyd ein krystallinisch darstellbarer Körper mit sehr entschieden ausgesprochenem alkalischen Charakter, wahrscheinlich von der Zusammensetzung PdH_4NO_2, abscheiden lässt, welcher nach Analogie der oben behandelten Verbindungen als:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ Pd \\ H \end{matrix}\right\} N \,.\, O + HO$$

d. h. als Palladammoniumoxydhydrat angesehen werden muss. Aus der farblosen Verbindung $PdCl + 2\,NH_3$ lässt sich das alkalische Oxydhydrat $PdH_7N_2O_2$ abscheiden, welches nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ NH_4 \\ Pd \\ H \end{matrix}\right\} N . O + HO$$

als ein Ammoniumoxydhydrat aufgefasst werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Palladium, ein anderes durch Ammonium vertreten ist und dessen Namen Ammonpalladammoniumoxydhydrat seyn würde (Müller nennt es, nicht consequent, Palladdiamin). Es ist von selbst klar, dass man die meisten der in Rede stehenden Verbindungen als nach diesem Schema zusammengesetzt ansehen kann. Aus ähnlichen Gründen würden die Reiset'schen Basen als:

$$\text{Platinammoniumoxyd} = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ Pt \\ H \end{matrix}\right\} N . O \text{ und}$$

$$\text{Ammonplatinammoniumoxyd} = \left.\begin{matrix} H \\ NH_4 \\ Pt \\ H \end{matrix}\right\} N . O$$

angesehen werden können.

Die dem Ammoniak analogen Verbindungen dehnen sich nach einer anderen Richtung noch weiter aus. Wenn nämlich Stibmethyl ($Sb\,Me_3$), ein Radical, welches mit 2 At. Sauerstoff eine Basis bildet, und Jodmethyl aufeinander wirken, so eignet sich ersteres das Methyl aus letzterem an und bildet ein Radical,

$$\text{Stibmethylium} = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} Sb = Me_4\,Sb = C_8\,H_{12}\,Sb.$$

welches mit dem Jod zu einem Haloidsalz verbunden bleibt, und aus welchem sich durch Silberoxyd das Stibmethyliumoxyd, $Me_4\,Sb\,O$, abscheiden lässt.

Die Endsylbe ol benutzt man zur Bezeichnung von Wasserstoffverbindungen organischer Radicale, welche mitunter aus gewissen Säurehydraten durch Austritt von 2 Aeq. Kohlensäure entstehen, z. B. Benzol (aus der Benzoësäure darstellbar, $C_{12}\,H_5 + H$), die Wasserstoffverbindung des Phenyls (von φαίνω, ich scheine, weil Verbindungen desselben bei der Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen entstehen) Cuminol, Amylol etc.

Wenn auch die meisten Chemiker, namentlich in Deutschland, den im Nachfolgenden zu erwähnenden Ansichten Laurent's oder Gmelins über die Constitution organischer Verbindungen in ihrer ganzen Consequenz nicht folgen, so nehmen sie doch jetzt ziemlich allgemein an, dass in vielen organischen Substanzen ein Theil oder aller Wasserstoff durch Halogene und Untersalpetersäure ersetzt werden können, ohne dass der Charakter der ersten Verbindung im Allgemeinen eine Aenderung erleidet, wobei sie jedoch in der Ausdehnung, welche sie diesem Gesetz zukommen lassen, sehr von einander abweichen. Die Namen der so entstehenden Substanzen bildet man ganz analog dem Verfahren Laurent's indem man mit dem Namen des ursprünglichen Körpers den der substituirenden Substanz auf eine zweckmäſsige Weise

verbindet und nöthigenfalls durch die Sylben **Bi** (oder **Di**), **Tri** etc. anzeigt, dass zwei, drei etc. At. Wasserstoff ersetzt worden sind, z. B.:

Acetylsäurehydrat $= C_4H_3O_3 + HO$,
Trichloracetylsäurehydrat $= C_4Cl_3O_3 + HO$,
Die Hydrate der Buttersäure $= C_8H_7O_3 + HO$,
der Bichlorbuttersäure $= C_8 \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_3 + HO$,
der Tetrachlorbuttersäure $= C_8 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O_3 + HO$;
Benzol $= C_{12}H_6$,
Trichlorbenzol $= C_{12}H_3Cl_3$,
Stickstoffbenzol $= C_{12}H_5N$.

Chlorophenylamin (Chloranilin)

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} N,$$

Bichlorophenylamin (Dichloranilin)

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N,$$

Chlorobibromophenylamin (Chlorobibromanilin)

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Sind Untersalpetersäure oder schweflige Säure die substituirenden Substanzen, so wendet man zur Bezeichnung der Derivate die Sylben **Nitro-**, beziehungsweise **Sulfo-** an, z. B.:

Nitrophenylamin

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} N \text{ (Nitranilin)},$$

Nitrobibromophenylamin (Nitrobibromanilin)

$$= \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ NO_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} N,$$

Aethylonitrophenylamin (Aethylonitranilin)

$$= \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} N.$$

Hierher gehören ferner:

das Hydrat der **Phenylsäure** $= HO \cdot C_{12}H_5O$ und
der **Trinitrophenylsäure** (**Pikrinsalpetersäure**)

$$= HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\} O,$$

Naphtalin $= C_{20} H_8$,

Nitronaphtalin $= C_{20} \left\{\begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$,

Sulfonaphtalin $= C_{20} \left\{\begin{matrix} H_7 \\ SO_2 \end{matrix}\right\}$,

Nitrobenzol $= C_{12} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$;

das Hydrat der Salicylsäure $= HO \, . \, C_{14} H_5 O_5$ und

das der Nitrosalicylsäure $= HO \, . \, C_{14} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_5$,

der Anissäure (auch Dragonsäure) $= HO \, . \, C_{16} H_7 O_5$ und

der Nitranissäure $= HO \, . \, C_{16} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} O_5$ und

der Binitranissäure $= HO \, . \, C_{16} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ 2 NO_4 \end{matrix}\right\} O_5$.

Wenn Amine entdeckt würden, in denen statt 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff Derivate jener Kohlenwasserstoffe vorhanden, in welchen aber wiederum mehrere Aequivalente Wasserstoff durch ein Halogen oder Untersalpetersäure vertreten wären, so würde eine consequente Durchführung des Nomenclaturprincips, welches wir bei den Aminen erwähnten, zu unaussprechlich schwerfälligen Namen führen, in welchen Fällen es zweckmäfsig seyn würde, für gewisse Gruppen Trivialnamen, wie Anilin für Phenylamin, beizubehalten.

Chloral, Bromal und Jodal sind Acetylaldehyde (s. o.) in denen aller Wasserstoff aufser dem des Hydratwassers durch Chlor vertreten sind:

Aldehyd $= C_4 H_3 O + HO$.
Chloral $= C_4 Cl_3 O + HO$.
Bromal $= C_4 Br_3 O + HO$.
Jodal $= C_4 I_3 \; O + HO$ (?).

Man begegnet jedoch auch Anwendungen von der geschilderten Art der Nomenclatur, welche theils andere Substitutionsproducte bezeichnen, theils auch Substanzen, welche gar nicht Producte einer Substitution, sondern einer Verbindung sind, z. B.:

Benzamid $= C_{14} H_7 N O_2$
Sulfobenzamid $= C_{14} H_7 N S_2$
Cyananilin $= C_{12} H_7 N + Cy$.

II. Theorie der Kerne.

Nach der Ansicht Laurent's liegen allen organischen Verbindungen gewisse Kohlenwasserstoffe als Stammkerne (*Noyaux fondamentaux, Radicaux* [1]) *fondamentaux*) zum Grunde, denen die Fähigkeit zukommt, sich mit Wasserstoff, Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff, Schwefel zu Verbindungen zu vereinigen, welche in ihren charakteristischen Eigenschaften wesentliche Abweichungen zeigen. In den Stammkernen können ein, mehrere oder alle Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Atomen anderer Elemente, namentlich Chlor, Jod, Brom, Sauerstoff, Stickstoff, und die Me-

[1]) Es möchte dieser Name wegen der möglichen Verwechselung mit den Begriffen der Radicaltheorie vor der Hand wohl zu verwerfen seyn.

talle ja selbst durch zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure, Ammoniak, Amid, Imid, Cyan etc. vertauscht werden, wodurch die abgeleiteten Kerne (*Noyaux derivés*, *Radicaux derivés*) entstehen, welche insofern den Charakter des Stammkerns theilen, als sie sich mit denselben Elementen wie jener vereinigen können. Die letzteren Verbindungen, welche verschiedene, aus demselben Stammkern herzuleitende Nebenkerne, aber dasselbe andere Element in denselben Atomverhältnissen enthalten, zeigen in charackteristischen Eigenschaften wesentliche Aehnlichkeiten und gehören zu demselben Typus. Ein jeder Stammkern mit seinen Nebenkernen und den Verbindungen aller bildet eine Reihe (*Série*). Derselbe Typus wiederholt sich in der Regel in verschiedenen Reihen. Die Uebereinstimmung, welche Laurent zwischen den Stammkernen und Nebenkernen sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen findet, erklärt er dadurch, dass die einzelnen Atome in denselben zu einer ganz bestimmten Figur gelagert wären, welche fast mehr durch die Anzahl der Atome, als durch deren Substanz bestimmt würde, so dass ihr Wesen sich nicht änderte, wenn gewisse Atome aus ihr weggenommen und durch gleichviel Atome eines anderen Elementes ersetzt würden.

Die Namen der Stammkerne lässt Laurent auf en oder ene endigen, z. B. Ethen = $C_4 H_4$ (ölbildendes Gas), Palen = $C_2 H_2$, Naphten = $C_{20} H_8$ (Naphtalin); die der abgeleiten Kerne statt auf en, auf ase, ese, ise, ose, use, alase, alese, alise, jenachdem 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Aequivalent Wasserstoff durch andere Elemente substituirt worden sind. Ist der Sauerstoff allein das vertretende Element, so wird aufserdem eine andere Veränderung des Namens nicht vorgenommen; so heifst Naphtase die Verbindung $C_{20} H_7 O$. Wenn dagegen Wasserstoff durch ein anderes Element oder eine Verbindung ersetzt worden ist, so wird der Name desselben dem Worte noch vorgesetzt, z. B. Chlor-Ethase = $C_4 H_3 Cl$, Chlor-Ethése = $C_4 H_2 Cl_2$, Chlor-Ethise = $C_4 H Cl_3$, Chlor-Ethose = $C_4 Cl_4$, Ninaphtase = $C_{20} H_7 NO_4$, wo 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 At. Untersalpetersäure, Aminaphtise, $C_{20} H_5 (NH_2)_3$, wo 3 At. Wasserstoff durch 3 Aeq. Amid ersetzt worden.

Ist dagegen gleichzeitig eine Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten eines anderen Elementes oder einer Verbindung und aufserdem noch einmal dieselbe oder eine andere Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine äquivalente Menge eines dritten Elementes oder einer Verbindung vertreten, so ist es, weil die Gesammtzahl der substituirten Wasserstoffäquivalente stets aus der Endsylbe entnommen werden kann, nur noch erforderlich, bei einem der vor den Stamm gesetzten Namen der vertretenden Elemente oder Verbindungen die Aequivalentenanzahl anzugeben, was durch Anhängung desjenigen Vocals aus der obigen Tabelle geschieht, der der betreffenden Anzahl von Aequivalenten entspricht, z. B.:

Chlorébronaphtose = $C_{20} H_4 Cl_2 Br_2$
Chlorininaphtose = $C_{20} H_4 Cl_3 NO_4$
Chloribronaphtuse = $C_{20} H_3 Cl_3 Br_2$
Chloroxénaphtalese = $C_{20} H\ Cl_5 O_2$ etc.

Für ähnliche Typen in verschiedenen Reihen wendet Laurent in der Regel Gattungsnamen an, deren ausführliche Besprechung uns hier zu weit führen würde, und über welche wir auf Gmelin's Handbuch (4te Aufl. Bd. IV, S. 21 u. s. f.) verweisen. Nur wollen wir daraus

erwähnen, dass er in den von der Radicaltheorie als Säurehydrate betrachteten Substanzen die Elemente des Hydratwassers als in der Constitution der ganzen Verbindung auf eine ähnliche Weise befindlich ansieht, wie die übrigen Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Wenn sich solche Säuren mit Basen verbinden, so findet, nach Laurent, nicht eine Substitution des Hydratwassers durch das Oxyd, sondern eine Substitution von einem oder zwei Aequivalenten Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten des Metalles neben Wasserbildung statt. Laurent bezeichnet daher sowohl die gewöhnlich Säurehydrate genannten Substanzen als auch ihre Salze als *sels monobasiques fondamentaux* und *sels bibasiques fondamentaux*, letzteres Beiwort zum Unterschiede von denjenigen Säuren und Salzen hinzufügend, welche aus den in Rede stehenden Verbindungen entstehen, wenn Wasserstoff derselben durch ein anderes Element oder eine Verbindung ersetzt wird, und welche er *sels monobasiques* bezugsweise *bibasiques dérivés* nennt. Die von ihrem Hydratwasser befreiten Säuren, wenn sie darstellbar sind, heifsen bei Laurent *Anhydrides*; *Prométallides* nennt er Verbindungen von Kernen, Stammkernen wie Nebenkernen mit 1 Aeq. Wasserstoff, weil dieselben den Metallen insofern ähnlich sind, als sie durch Aufnahme von Sauerstoff basenähnliche Oxyde bilden; es sind die Radicale von Berzelius, so ist z. B. Aethyl $= C_4 H_4 + H$ ein *prométallide fondamentaux*, Kakodyl, das daraus durch Vertretung von 1 Aeq. Wasserstoff durch $As H_2$ entstanden, ein *prométallide derivée* $= C_4 H_3 AsH_2 + H$ etc.

Gmelin, welcher im Allgemeinen der Auffassungsweise Laurent's folgt, könnte seine oben (S. 605) behandelten Vorschläge zu einer consequenten Nomenclatur auch auf die organischen Verbindungen anwenden, so dass z. B. der Alkohol Os- Ail- En, die Margarinsäure Iso- Ili- Jn-, Alan oder Iso- Ilo- On-, das margarinsaure Kali Iso- Ili- In- Patan oder Iso- Ili- Pat- On heifsen würden; allein einerseits würde dadurch bei Verbindungen von gröfseren Mengen Atomen Kohlenstoffs und Wasserstoffs die Uebersicht über das Verhältniss zwischen Namen und Formel in einigem Grade schwieriger, und anderseits die eigenthümliche Stellung der Kerne nicht charakteristisch bezeichnet werden. Er hält es daher für praktischer, den Stammkernen besondere Namen zu geben, welche mit einem Consonanten anfangen, zweisilbig sind und mit einem kurzen e endigen. Die Vocale a und e scheidet er in diesen Namen aus, um eine Verwechslung mit den Namen der Metalle zu verhüten, welche selten mit mehr als 2 Atomen in Verbindung vorkommen. Ein Wechsel in den Vocalen der Stammkerne ist nie erforderlich, weil dieselben nur zu 1 Atom Verbindungen eingehen. So nennt Gmelin das Palen Forme, das Aethen Vine, das Butyren Bute, das Amylen Myle, das Phänen Fune, das Styrol Styre, etc. Zur Bezeichnung der Nebenkerne hängt er den ihrer Endsylbe beraubten Namen der Stammkerne diejenige Silbe an, welche nach der S. 618 entwickelten Vorschrift der den Wasserstoff substituirenden Aequivalentenzahl des eingetretenen Elementes entspricht, so ist $C_4 H_3 O$ Vinan, $C_4 H_3 Cl$ Vinak, $C_4 H_2 Cl_2$ Vinek, $C_4 H Cl_3$ Vinik, $C_4 Cl_4$ Vinok etc. Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und Imid, wenn sie statt Wasserstoff eingetreten sind, werden beziehungsweise durch art, ert, irt, ort, etc. (von Nitro), amt, ant und aft etc. bezeichnet, so heifst das Nitrobenzol $C_{12} H_5 NO_5$, Funart, das Binitrobenzol, $C_{12} H_4 (N O_4)_2$, Funert, das

Phthalimid, $C_{16}H_3(NH_2)O_4$, Styramton, das Sulfobenzol, $C_{12}H_5(SO_2)$, Funaft, etc.

Um die Verbindungen der Kerne mit Elementen, welche Gmelin die Hüllen der Kerne nennt, zu bezeichnen, setzt er vor den Namen derselben die Sylben, welche die Aequivalentzahlen der betreffenden Elemente angeben, jedoch mit der Abweichung von den früher gegebenen Regeln, dass in dieser Sylbe der Vocal dem Consonanten folgt, z. B. Sumpfgas, $C_2H_2.H_2$ = Leforme, Aldehyd, $C_4H_3O.HO$ = Lanavinan, Essigsäure $C_4H_3O.HO_3$ = Lanivinan, essigsaures Kali = Patinvinan, Alkohol, $C_4H_3O.H_3O$ = Linavinan etc.

III. Einige besondere Gattungsnamen.

Für gewisse organische Verbindungen, welche nicht allein hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer chemischen Charaktere, sondern auch häufig hinsichtlich ihrer Entstehungsweise und ihrer Zersetzungsproducte eine unverkennbare Analogie zeigen, existiren Gattungsnamen, welche wegen ihres häufigen Gebrauches nicht übergangen werden dürfen. Da sie sowohl bei den Anhängern der Radicaltheorie als auch bei denen der Kerntheorie Anwendung finden, in welchem sie zur Bezeichnung der Laurent'schen Typen der verschiedenen Serien oder ähnlicher Hüllenkerne Gmelin's dienen, so haben wir ihre Erklärung bis hierher verschoben.

Wie der Begriff solcher Gattungen nach und nach aus der Erkenntniss mehrerer einzelnen Species sich entwickelt hat, so ist auch der Name derselben stets aus dem der zuerst bekannten Species hergenommen werden. Aufser den bereits oben abgehandelten Aether-, Alkohol- und Aldehydarten sind hier noch folgende Substanzen zu behandeln.

Man nannte z. B. eine Substanz, welche bei der trockenen Destillation gewisser essigsaurer Salze entsteht (und welche Viele für das Oxydhydrat eines zusammengesetzten Radicals ansehen) Aceton, und entlehnte von diesem Namen den Gattungsnamen Acetone, auch Ketone, für theils feste, theils flüssige, meistens indifferente Substanzen, welche aus den Salzen von der Formel $C_n H_{n-1} M + O_4$ oder $C_n H_{n-1} O_3 + MO$ neben $MO . CO_2$ durch trockene Destillation entstehen, und deren Specialnamen durch die Anhängesylbe on gebildet werden, z. B. Margaron, Valeron, etc.

Amide nennt man Substanzen, welche aus organischen Ammoniumoxydsalzen durch Austritt von 2 At. Wasser entstehen und deren specielle Namen von der Bezeichnung der betreffenden Säure abgeleitet werden. Sie sind zu betrachten als Verbindungen des Amids NH_2 mit einer Substanz, welche die betreffende Säure ist, weniger eines Atomes Sauerstoff, z. B. Oxamid (Oxalsäure und Amid, $C_2O_3 + NH_4O = C_2O_2 + NH_2 + 2HO$); Benzamid, Acetamid, Lactamid, etc. Amidsäuren entstehen aus den sauren Salzen organischer Säuren mit Ammoniumoxyd durch Verlust zweier Atome Wasser und können betrachtet werden als gepaarte Verbindungen des betreffenden Säurehydrats mit dem Amid, z. B. Oxamidsäure (auch Oxaminsäure), $C_2O_2.NH_2 + C_2O_3.HO$. Es ist, wenn Substanzen mit diesen Namen belegt werden sollen, wie auch bei den folgenden Fällen, nicht gerade erforderlich, dass sie aus dem betreffenden Ammoniumoxydsalz dargestellt werden können,

sondern es genügt schon die erwähnte Beziehung in der Zusammensetzung.

Nitrile und Imide (Nitrilsäuren) entstehen auf dieselbe Weise aus Ammoniumoxydsalzen, erstere aus neutralen, letztere aus sauren durch den Austritt von 4 Aeq. Wasser, z. B. Acetonitril ($C_4H_3O_3 + NH_4O = C_4H_3.N + 4HO$), Benzonitril, Valeronitril, Naphtalimid ($C_{16}H_5O_7.NH_4O + C_{16}H_5O_7.HO = C_{16}H_5O_7 + C_{16}H_5O_5.NH + 4HO$). Bei vollkommener Consequenz würde eigentlich der Name Imid für Substanzen zu gebrauchen seyn, welche aus neutralen Ammoniumoxydsalzen durch Austritt von 3 Aeq. HO entstehen, so dass obiges Naphtalimid eigentlich eine gepaarte Verbindung eines Imids mit wasserfreier Naphtalinsäure wäre. Derartige Imide sind aber in ihrer Existenz sehr zweifelhaft.

Anilide und Anilidsäuren sind Substanzen, welche ihrer Zusammensetzung nach zu den Anilinammoniumoxydsalzen in derselben Beziehung stehen, wie die Amide und Amidsäuren zu den Ammoniumoxydsalzen, d. h. sich aus den Anilinammoniumoxydsalzen durch Verlust von 2 At. Wasser bilden, z. B. Oxanilid (oxalsaures Anilin) weniger 2 At. Wasser ($C_{12}H_8NO.C_2O_3 - 2HO = C_{12}H_6N.C_2O_2$) Benzanilid, Cumanilid, Succinalid, etc.; Oxanilidsäure ($C_{12}H_8NO.C_2O_3 + HO.C_2O_3 - 2HO) = (C_{12}H_6N.C_2O_2 + C_2O_3.HO$), Succinanilidsäure, Carbanilidsäure etc.; ferner Anile werden Substanzen genannt, welche aus denselben Verbindungen durch Verlust von 4 At. Wasser entstanden gedacht werden können, (Succinanil $C_{12}H_8NO.C_4H_2O_3 + HO.C_4H_2O_3 - 4HO = C_{12}H_5N.2C_4H_2O_2$) etc., etc.

Camphene auch Therebene nennen manche Chemiker die Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_4, oder von polymeren Formeln, welche flüchtige Oele sind, z. B. das Terpentinöl — *oleum therebinteum* — etc. und das Campheröl, welches durch Erhitzen des Camphers mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht.

Chromogene nennt man in Pflanzen vorkommende farblose Substanzen, welche durch Einwirkung von Sauerstoff in ausgezeichnete Farbstoffe übergehen, z. B. weifser Indigo. *Cs.*

Nontronit hat Berthier ein zu Nontron (Dordogne, Frankreich) vorkommendes wasserhaltiges Eisenoxyd-Silicat genannt, welches später auch zu Andreasberg am Harz, zu Villefranche und zu Montmart bei Autun gefunden worden ist. Die Zusammensetzung dieser Nontronite verschiedener Fundstätten ist folgende:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Kieselerde . . .	44,0	41,31	41,10	40,68
Eisenoxyd . . .	29,0	35,69	37,30	30,19
Thonerde . . .	3,6	3,31	—	3,96
Talkerde . . .	2,1	—	—	2,37
Wasser	18,7	18,63	21,56	23,00
	97,4	98,94 [1]	99,96	100,20

(a) Nontronit von Nontron, nach Berthier; (b) N. von Montmart, nach Jacquelin; (c) N. von Andreasberg, nach Biewend; (d) N. von

[1]) Aufserdem noch 0,19 CaO und 0,9 CuO.

Villefranche, nach Dufrénoy. Wiewohl es diese Analysen herausstellen, dass es sich hier um nahe mit einander verwandte Species handelt, so bleibt eine völlige Identität derselben doch noch sehr zweifelhaft. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass die Wassergehalte dieser Mineralien nicht alle richtig bestimmt wurden und dass die Abweichung der Analysen zum Theil durch eingemengte fremde Bestandtheile veranlasst worden ist. Will man sich auf Muthmaafsungen einlassen, so kann man die Formel $Fe_2O_3 . 2 SiO_3 + 5 HO$ oder $+ 6 HO$ für den Nontronit aufstellen. Letzteres Verhältniss der Bestandtheile würde eine procentische Zusammensetzung von 40,8 Kieselerde, 35,3 Eisenoxyd und 23,9 Wasser erfordern. In einigen Arten des Nontronit scheint eine gröfsere oder geringere Menge des (basischen) Wassers durch eine entsprechende Menge Talkerde ersetzt zu seyn. — Es tritt dieses Mineral, als anscheinend amorphe Masse, stets derb oder in Nieren auf. Farbe strohgelb bis gelblichweifs und zeisiggrün; Strich fettglänzend. Undurchsichtig. Schimmernd bis matt. Specif. Gewicht = 2,08. — Ein dem Nontronit sowohl in seinen äufseren Eigenschaften, als hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung nahe stehendes Mineral ist der Chloropal. Nach Bernhardi und Brandes besteht derselbe aus:

	(derb)	(erdig)
Kieselerde . . .	46,0	45,00
Eisenoxyd . . .	33,0	32,00
Thonerde . . .	1,0	0,75
Talkerde . . .	2,0	2,00
Wasser	18,0	20,00
	100,0	99,75

Die von v. Kobell dafür aufgestellte Formel $Fe_2O_3 . 2 SiO_3 + 3HO$ würde erfordern: 46,3 Kieselerde, 40,1 Eisenoxyd und 13,5 Wasser. Die Farbe des Chloropal ist zeisiggrün bis pistaziengrün, mitunter ganz ähnlich der des Nontronit. Beide Mineralien geben also Beispiele von der, auch noch durch andere Facta erwiesenen Thatsache, dass Eisenoxyd-Verbindungen grün gefärbt seyn können. Der Chloropal findet sich zu Unghwar in Ungarn, so wie zu Haar und Leitzersdorf bei Passau.

Th. S.

Norit. Eine von dem Norwegischen Mineralogen Esmark so benannte Gebirgsart, welche an der Westküste von Norwegen — besonders in der Umgegend von Flekkefjord (Hitteröe) und Egersund — so wie noch einigen anderen Punkten dieses Landes auftritt. Der petrographische Charakter dieses Gesteins dürfte dem eines an seinen augitischen Bestandtheilen (Hypersthen, Diallag) mehr oder weniger armen Gabbro sehr nahe kommen, und also kaum zu einer gesonderten Stellung berechtigen, wenn diese nicht durch geognostische Verhältnisse sowie auch dadurch gerechtfertigt würde, dass der Norit an vielen Stellen durch eine Beimengung von Titaneisen charakterisirt ist.

Th. S.

Norium. Die beträchtlichen Abweichungen zwischen den specifischen Gewichten von Zirkonen verschiedener Fundstätten, welche zwischen den Gränzen 4,03 und 4,4 — 4,7 liegen, veranlassten Svanberg[1])

[1]) Ann. der Physik. Bd. 65, S. 317.

zu einer näheren Untersuchung einiger, durch ihr geringes specifisches Gewicht ausgezeichneter schwedischen und norwegischen Zirkone (besonders von Stockholm und Fredriksvärn). In Verfolge dieser Untersuchung gelangte derselbe zu dem Resultate, dass die Zirkonerde keine einfache Erde sey, sondern aus einem Gemenge von zwei oder mehreren Erden bestehe, welche in den Zirkonen verschiedener Fundstätten in verschiedener relativer Menge auftreten. Namentlich schloss er dies aus folgendem Verhalten. Als eine Auflösung von salzsaurer Zirkonerde durch Oxalsäure theilweise gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, das Filtrat abermals theilweise durch Oxalsäure gefällt und diese theilweise Fällung noch einige Male wiederholt wurde, so zeigten die aus diesen verschiedenen Quantitäten oxalsaurer Zirkonerde bereiteten schwefelsauren Zirkonerden eine so variirende Zusammensetzung, dass die daraus für diese Erde berechneten Atomgewichte zwischen den Zahlen 938 und 1320 schwankten, während das ältere Atomgewicht der (gemengten) Zirkonerde = 1140 ist. Svanberg glaubte daher, dass in den Zirkonen jedenfalls wenigstens zwei verschiedene Erden enthalten seyen, deren eine er Norerde (ihr Radical Norium, von »Nore«, dem alten Namen Norwegens) benannte. Neuere Untersuchungen von Berlin[1]) scheinen jedoch mit diesen Thatsachen nicht im Einklange zu stehen, indem Letzterer fand, dass die durch theilweise Fällungen mittelst Oxalsäure erhaltenen Niederschläge von oxalsaurer Zirkonerde so gut wie ganz gleich zusammengesetzt seyen; wenigstens ohne so erhebliche Verschiedenheiten zu zeigen, wie sie aus den oben angeführten Atomgewichten folgen müssten. Wenn aber auch hierdurch die Existenz der Norerde angefochten wird, so muss doch ein entscheidendes Urtheil hierüber von ferneren Untersuchungen abhängig gemacht werden. *Th. S.*

Nosean (Nosin, Nosian), ein nach seinem Entdecker, Nose, benanntes Mineral vom Laacher See und Rieden in Rheinpreufsen, welches dem Hauyn (s. d.) in mehrfacher Beziehung verwandt ist. *Th. S.*

Nucin ist ein eigenthümlicher, von Brandes in der harten Schale der Kokosnüsse aufgefundener Stoff. Es ist braun, harzartig, löst sich nur schwer in Alkol, in Aether gar nicht, aber in Alkalien mit Leichtigkeit. *Wp.*

Nuclein ist die eiweifsartige Substanz der Krystalllinse des Auges; vergl. Blutbilder.

Nussöl s. Bd. III, S. 94.

Nuttalit (nach dem amerikanischen Mineralogen Nuttal) nannte Brooke ein Mineral, welches später von Dana dem Skapolith-Geschlechte beigezählt wurde. S. Skapolith. *Th. S.*

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 145.

O.

Obergährung s. Gährung.

Oberhefe s. Hefe u. Gährung.

Obsidian (zufolge einer Angabe des Plinius nach einem Römer Obsidius benannt, welcher diesen Stein zuerst aus Aethiopien gebracht haben soll) kann man alle glasigen Laven nennen, seitdem Abig gezeigt hat, dass die eigentlich so genannten — dunkelgefärbten, glasig dichten — Obsidiane, hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, von dem schaumig und faserig glasigen Bimsstein (s. d.) nicht wesentlich verschieden sind. Der nähere Nachweis dieser Thatsache liegt in folgenden von Abich[1]) erhaltenen analytischen Resultaten.

	1. (O.)	2. (B.)	3. (B.)	4. (B.)	5. (B.)	6. (O.)
Kieselerde . . .	60,52	60,79	61,08	62,42	62,29	62,70
SiO_3 mit Titansäure	0,66	1,46	1,45	0,74	—	—
Thonerde . . .	19,05	16,43	17,37	14,72	16,89	16,98
Eisenoxyd . . .	4,22	4,26	7,77	6,84	4,15	4,98
Manganoxyd . .	0,33	0,23	0,62	0,18	Spur	0,39
Kalkerde . . .	0,59	0,62	1,46	3,25	1,24	1,77
Talkerde . . .	0,19	0,79	4,02	3,28	0,50	0,82
Natron	10,63	11,25	2,85	4,74	6,21	6,09
Kali	3,50	2,97	1,82	1,55	3,98	4,35
Chlor	0,30	0,53 (Chlor u. Wasser)	1,63 (Chlor u. Wasser)	2,41 (Chlor u. Wasser)	3,89 (Chlor u. Wasser)	0,52
Wasser	0,04					0,76
	99,94	99,30	100,09	100,13	99,55	99,36
	(100,03)[2])	(99,33)	(100,07)		(99,15)	

	7. (B.)	8. (B.)	9. (B.)	10. (B.)	11. (B.)	12. (O.)
Kieselerde . . .	62,04	68,11	69,79	73,77	73,70	74,05
SiO_3 mit Titansäure	—	1,23	—	—	—	—
Thonerde . . .	16,55	8,21	12,31	10,83	12,27	12,97
Eisenoxyd . . .	4,43	8,23	4,66	1,80	2,31	2,73
Manganoxyd . .	—	Spur	—	—	—	—
Kalkerde . . .	1,31	0,14	1,68	1,21	0,65	0,12
Talkerde . . .	0,72	0,37	0,68	1,30	0,29	0,28
Natron	6,39	8,32	6,69	4,29	4,52	4,15
Kali	3,66	1,60	2,02	3,90	4,73	5,11
Chlor	3,84 (Chlor u. Wasser)	0,70	2,93 (Chlor u. Wasser)	2,85 (Chlor u. Wasser)	0,31	0,31
Wasser		1,73			1,22	0,22
Kohlenwasserstoff	—	0,66	—	—	—	—
	99,16	99,20	100,00	99,15	100,00	100,00
	(98,94)	(99,30)	(100,76)	(99,95)		(99,94)

[1]) Dessen geologische Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen, S. 62. Hieraus in Rammelberg's Handwörterb. Supplem. IV, S. 166.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen sind die, den angegebenen Mengen der Bestand-

1. Obsidian von Teneriffa. 2. Schaumiger Bimsstein von Teneriffa. 3. Desgl. von der Insel Ferdinandea. 4. Desgl. vom Vulcan von Arequipa (Bolivia). 5. Desgl. von Ischia. 6. Obsidian von Procida. 7. Schaumiger Bimsstein der Campi Flagraei. 8. Faseriger Bimsstein von Pantellaria. 9. Desgl. von Santorin. 10. Desgl. vom Cotopaxi. 11. Desgl. von Lipari. 12. Obsidian von Lipari.

Die den angeführten Analysen entsprechenden Sauerstoff-Verhältnisse sind bei:

	RO	R_2O_3	SiO_3
1 bis 4 =	1 :	3 :	9
6 und 7 =	1 :	3 :	10
5 =	1 :	3 :	11
9 =	1 :	3 :	13
8 =	1 :	3 :	14
10 =	1 :	2 :	15
11 und 12 =	1 :	3 :	17.

Wenigstens findet eine Annäherung an diese einfachen Proportionen Statt. Man ersieht daraus, dass, mit Ausnahme des Bimssteins vom Cotopaxi, die analysirten Obsidiane und Bimssteine die Basen RO und R_2O_3 in demselben Verhältnisse enthalten wie die Feldspathe, ja dass einige dieser Mineralien eine mit gewissen Feldspathen ganz oder doch annähernd übereinstimmende Zusammensetzung haben. Es ist nämlich

1 bis 4 = Oligoklas
6 und 7 = Loxoklas (s. Oligoklas)
5 = Oligoklas-Albit (s. Oligoklas).

Dagegen fehlt das Sauerstoff-Verhältniss des Albit und Orthoklas = 1 : 3 : 12, und die Species 9, 8, 11 und 12 sind noch kieselerdereicher als diese beiden Feldspathe. Soviel dürfte aus Abich's Untersuchungen, wie aus den Obsidian- und Bimsstein-Analysen anderer Chemiker (Klaproth, Vauquelin, Berthier, Silliman, Erdmann) mit Sicherheit hervorgehen, dass diese vulcanischen Producte durch Schmelzung feldspathreicher Gebirgsarten entstanden sind In Betreff der äufseren Verschiedenheit zwischen Obsidian und Bimsstein sagt Abich: »Bimsstein ist ein rein physikalischer Ausdruck für den bald faserigen, bald haarförmigen, bald schaumigen Zustand, den die Glaslaven (Obsidianlaven) der ganzen trachytischen, durch glasigen Feldspath charakterisirten Gesteinsreihe annehmen können.« Ferner bemerkt derselbe Folgendes. »Die Obsidiane geben beim Schmelzen im Platintiegel einen Bimsstein, der ihrem natürlichen um so ähnlicher ist, je ärmer an Kieselerde und je reicher an Alkali sie sind. Alle aber schmelzen, über diesen Punkt erhitzt, zu grünlichen Gläsern zusammen. Nur ganze Stücke quellen mit intensivem weifsen Lichte zur schaumigen Masse auf; das Pulver thut es nicht, sondern färbt sich braun. Der Gewichtsverlust bei dem Aufblähen beträgt nur die Hälfte von dem, welchen das Pulver schon beim blofsen Glühen erleidet, so dass also ein Theil der flüchtigen Stoffe in den Zellen eingeschlossen bleibt. Beim Obsidian und seinem Bimsstein zeigen die Analysen, dass so-

theile entsprechenden Summen. Dass die Summen, wie sie in dem Abich'schen Werke angeführt sind, hiermit in den meisten Fällen nicht stimmen, dürfte wohl auf Druckfehlern beruhen.

wohl die Summe beider Alkalien als auch ihre Differenz ziemlich gleich ist; nur enthält der Bimsstein im Durchschnitt $^1/_3$ Procent weniger Kali als sein Obsidian, welcher 0,46 Proc. mehr Natron enthält. Vielleicht wird also das Aufblähen durch Verflüchtigung von Kali (?) bewirkt und ist eine Entglasung. Aufser Chlor und Wasser sind andere flüchtige Stoffe nur ausnahmsweise vorhanden, und die schwarze Farbe rührt nicht unbedingt von Kohlenstoff-Verbindungen her, da solche Obsidiane ein weifses Pulver geben. Das Chlor, welches ohne Zweifel als Chlornatrium vorhanden ist, kann (durch Wasserzersetzung) als Chlorwasserstoff entweichen, wodurch der Natrongehalt erhöht wird. Das Wasser, da es nur durch Glühen entfernt werden kann, ist chemisch gebunden.« Das Auftreten chemisch gebundenen Wassers in so evident vulcanischen Schmelzproducten, wie Obsidian und Bimsstein, ist eine sehr beachtenswerthe Thatsache, welche es rechtfertigt, dass dem Wasser bei der Bildung der älteren krystallinischen Silicat-Gesteine eine Rolle beigelegt wird (s. Granit, Bd. III, Seite 685 — 689).

Der Obsidian kommt theils in grofsen derben Massen (vulcanischen Strömen), theils in Kugeln und in stumpfkantigen oder rundlichen Körnern und Geröllen vor. Er hat vollkommen muschligen Bruch und überhaupt den Habitus eines meist schwarz, grünlich schwarz oder grau gefärbten Glases. Härte zwischen der des Feldspaths und Quarzes schwankend. Specif. Gew. = 2,41 — 2,57. Die Eigenschaften des Bimssteines weichen von denen des Obsidians nur durch die gedachte physische Gestalt des ersteren ab. — Aufser den eben genannten Fundstätten beider Mineralien ist besonders noch Island zu erwähnen.

Th. S.

Obstäther nennt Trautwein ein Product, welches er erhielt, indem er Fuselöl mit Braunstein und Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirte. Das ätherartige Product soll Amylaldehyd seyn (vielleicht mit valeriansaurem Amyloxyd gemengt); es zeigt einen ausgezeichneten Obstgeruch, der nach einiger Zeit in den der Valeriansäure übergeht. Wenn auch darnach vermuthet werden kann, dass es wirklich Amylaldehyd ist, so spricht dagegen sein Verhalten gegen kaustisches Kali, das es nicht verändert; wie es sich gegen Silbersalz verhält, ist nicht geprüft.

Es ist bekannt, dass verschiedene Aethyl-, Methyl- und Amylverbindungen einen eigenthümlichen Obstgeruch haben; man hat in neuerer Zeit Lösungen solcher Verbindungen in 8 bis 12 Theilen Alkohol als »künstliche Fruchtessenzen« benutzt; eine solche weingeistige Lösung von buttersaurem Aethyloxyd ist Ananasessenz, von valeriansaurem Amyloxyd ist Aepfelessenz; die Lösung von essigsaurem Amyloxyd mit wenig essigsaurem Aethyloxyd giebt Bergamottbirnenessenz, die des pelargonsauren Aethyloxyds giebt (nach Wagner) Quittenessenz. Ob die Früchte die genannten Verbindungen wirklich enthalten, ist noch nicht durch den Versuch erwiesen. *Fe.*

Obstessig (Fruchtessig zum Theil). Durch die sogenannte saure Gährung aus Obstwein oder Cider dargestellter Essig; er ist meistens schwach gelb gefärbt, zeigt einen vom Weinessig verschiedenen Geruch, enthält die extractiven Bestandtheile des Obstweins, namentlich Aepfelsäure und Citronensäure; es fehlt der Weinsteingehalt des

Weinessigs (vergl. d. Art. Essigfabrikation, Bd. II, S. 985 und 1010). *Fe.*

Obstwein s. **Most** u. **Wein**.

Obstzucker s. **Fruchtzucker** u. **Traubenzucker**.

Ocher, Ocker (ὤχρα, von ὠχρός, schmutzig gelb, röthlich) nennt man zunächst diejenigen natürlich vorkommenden pulverförmigen oder doch leicht zerreiblichen Mineralstoffe, welche jene Farbe an sich tragen, wie dies besonders beim Eisenocher (s. d.) der Fall ist. Später hat man diese Benennung auch auf anders gefärbte metallische Fossilien von erdiger Beschaffenheit ausgedehnt, wie Molybdänocher, Nickelocher, Uranocher, Wismuthocher (s. d.). Alle Ocherarten sind Verwitterungs- oder jedenfalls Zersetzungs-Producte metallischer Mineralien. Viele derselben, wie namentlich manche Eisenocher, treten nicht rein auf, sondern enthalten verschiedene Substanzen in mechanischer Beimengung, wodurch die verschiedenen Nüancen ihrer Farbe bedingt werden. Mehrere Ocherarten werden als Malerfarben benutzt. *Th. S.*

Ochran, syn. mit **Bol**.

Ochroit nannte Klaproth den Cerit (s. d.) wegen der Eigenschaft desselben, durch Glühen seine dunkle Farbe in eine licht ockergelbe umzuändern. *Th. S.*

Ochroiterde s. **Ceriumoxyd** Bd. II, S. 115.

Ocoteaöl, Ocoteacamphor, syn. mit **Lorbeeröl-Camphor**.

Ocubawachs ist ein brasilianisches Pflanzenwachs; es besteht (nach Lewy) aus 74,0 Kohlenstoff, 11,3 Wasserstoff und 14,7 Sauerstoff; eine Formel lässt sich aus dieser Elementaranalyse nicht berechnen, da keine Verbindung dargestellt und überhaupt gar nicht nachgewiesen ist, ob dasselbe nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. Das Wachs stammt von einer *Myristica*, nach Adolf Brongniart, entweder von *M. ocuba* Humb. et Bonpl., oder *M. officinalis* Mart., oder von *M. sebifera* Swartz (*Viola sebifera* Aublet). Der Strauch wächst in der Provinz Para (wahrscheinlich auch im französischen Guyana); er findet sich dort namentlich in morastigen Gegenden, besonders an den Ufern des Amazonenflusses und seiner zahlreichen Nebenflüsse; er ist in Peru so häufig, dass man dort (nach Ligaud) die Monate Januar bis März mit der Ernte der Früchte beschäftigt ist. Die Frucht hat die Gestalt und die Gröfse einer Flintenkugel; der Fruchtkern ist in einer dicken, schön rothen Schale eingeschlossen. Das Wachs wird aus den geschälten und zerstofsenen Kernen durch Auskochen mit Wasser erhalten; man erhält aus 100 Theilen Kerne 18 bis 19 Theile Wachs. Das Ocubawachs gleicht im Aeufseren dem gewöhnlichen Bienenwachs, es ist weifslich gelb, schmilzt bei 36°, und löst sich in siedendem Weingeist. Es lässt sich leicht bleichen und wird dann vollkommen weifs. Es wird in Belem, der Hauptstadt von Para, in grofser Menge zur Fabrikation von Kerzen verwendet. *Fe.*

Octoedrit s. **Anatas** Bd. I, S. 402.

Odmyl (abgeleitet von ὀδμή, der Geruch) nennt Anderson [1]) das hypothetische Radical eines von ihm entdeckten schwefelhaltigen Oeles; diesem selbst giebt er den Namen: Schwefelodmyl.

Das Schwefelodmyl, $C_8 H_8 S_2$, entsteht bei der Destillation ölsäurehaltiger Fette mit Schwefel, ist im reinen Zustand nicht analysirt; wahrscheinlich ist es das aus der Quecksilberverbindung (s. u.) durch Schwefelwasserstoff abscheidbare, helle farblose Oel, welches einen widrigen an gewisse Umbelliferen erinnerden Geruch besitzt, auf Wasser schwimmt und in weingeistiger Lösung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid die unten beschriebenen Niederschläge bildet. Gemengt mit anderen Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen erhält man dasselbe auf folgende Weise: Oelsäure oder oleïnhaltigen Fette (Anderson benutzte hauptsächtlich Leinöl) werden mit Schwefel in einem geräumigen Kolben, in dessen Hals eine gerade, bis in den Bauch reichende und eine zweite einfach gebogene unterhalb des Korkes mündende Glasröhre eingefügt ist, so erhitzt, dass durch die gerade Röhre allmälig kleine Stückchen Schwefel zugeworfen, die aus dem gebogenen Rohr entweichenden Dämpfe aber durch einen Kühlapparat in eine Vorlage und von da in ein zweites Gefäfs mit Weingeist geleitet werden. Bei der Rectification des dunkelröthlichbraunen Destillats geht anfänglich ein vollkommen durchsichtiges, farbloses, leicht bewegliches Oel, von starkem, äufserst widrigem Knoblauchgeruch über; dasselbe ist leichter als Wasser, darin wenig löslich, wird reichlich von Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen gelöst; es beginnt bei 72⁰ zu sieden, aber ununterbrochen steigt das Thermometer bis auf 180⁰, und es war Anderson nicht möglich, durch fractionirte Destillation ein ungemengtes Product zu erlangen. — Der flüchtigere Theil enthielt 75,03 Proc. Kohlenstoff und 12,20 Proc. Wasserstoff, eine Portion von höherem Siedpunkt gab 79,95 Proc. Kohlenstoff und 12,75 Proc. Wasserstoff.

Rauchende Salpetersäure oxydirt den Schwefel des Oeles zu Schwefelsäure. — Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in der weingeistigen Lösung eine leichte Trübung und giebt beim Kochen einen Niederschlag von Schwefelmetall. — Essigsaures Bleioxyd zeigt dieselben Erscheinungen.

Verbindungen des Schwefelodmyls: 1) mit Quecksilberchlorid: Schwefelchlorquecksilberodmyl. Formel: $(C_8 H_8 S_2 + Hg_2 Cl_2) + (C_8 H_8 S_2 + Hg_2 S)$.

Die Verbindung wird dargestellt durch Vermischen einer weingeistigen Lösung des Oeles mit Quecksilberchlorid; nachdem der weifse Niederschlag auf dem Filter mit Aether bis zur Entfernung des anhängenden Oels gewaschen ist, wird er in kochendem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver von Perlmutterglanz sich ausscheidet. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint dieses aus sechsseitigen Tafeln bestehend, welche wegen Abrundung zweier gegenüberliegender Ecken an die Gestalt der Fassdauben erinnern. Auch nach längerem Auswaschen mit Aether besitzt das Pulver noch einen schwachen ekelerregenden Geruch, der beim Erwärmen stärker hervortritt, reizt zum Niesen, ist unlöslich in Wasser und wird davon nur

[1]) Journal für prakt. Chem. XLII, S. 1.

schwer befeuchtet, löst sich kaum in Aether und kaltem Weingeist, wenig in (mehreren hundert Theilen) kochendem Alkohol und Terpentinöl, leichter in Steinkohlenöl. Bei stärkerem Erhitzen liefert es ein eigenthümliches Oel; mit Aetzkali übergossen gelbes Quecksilberoxyd; in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, schwarzes Schwefelquecksilber und ein Oel, das reines Schwefelodmyl zu seyn scheint und oben beschrieben worden ist.

2) Mit Platinchlorid: Schwefelchlorplatinodmyl; Formel: $(C_8 H_8 S_2 + Pt Cl_2) + (C_8 H_8 S_2 + Pt S)$.

Anderson erhielt diese Verbindung aus dem leichter flüchtigen Oel durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit Platinchlorid; die sogleich entstehende Trübung verstärkte sich allmälig zum Niederschlag, der von schön schwefelgelber Farbe, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol war, beim Erhitzen dasselbe übelriechende Oel als die Quecksilberverbindung unter Schwärzung und Hinterlassung von Schwefelplatin lieferte und sich mit Schwefelammonium in ein braunes Pulver verwandelte.

Ob dieses Product eine reine ungemengte Verbindung war, oder ob die gefundenen Zahlen nur zufällig auf eine der Quecksilberverbindung entsprechende Formel sich zurückführen lassen, hat Anderson noch nicht ergründet — letztere Vermuthung wird durch den Umstand unterstützt, dass Oelportionen von 140° bis 180° Siedepunkt orangefarbene Platinniederschläge erzeugten, welche 49,00 bis 49,51 und 49,66 Proc. Platin enthielten und dass die Niederschläge der nächstflüchtigeren Oelportionen verhältnissmäfsig ärmer an Platin waren.

Weitere Verbindungen des Odmyls sind nicht bekannt, und es dürfte darum gewagt seyn, schon jetzt eine rationelle Formel für dasselbe und seine Verbindungen zu entwerfen; nach den Formeln von Anderson, die sich auf wenig mehr als eine Analyse der Quecksilberverbindung stützen, sieht man nicht ein, wie aus der Verbindung $C_8 H_8 S_2$ und Quecksilberchlorid die Verbindung $C_{16} H_{16} S_5 Hg_4 Cl_2$ und aus dieser durch Schwefelwasserstoff wiederum Schwefelodmyl entstehen soll. Wegen der Aehnlichkeit, welche zwischen dem in Rede stehenden Destillationsproduct und den Allylverbindungen stattfindet, und auf welche bereits Anderson selbst aufmerksam gemacht hat, giebt Löwig [1]) dem Odmyl die Formel: $C_8 H_7$, dem Schwefelodmyl, das er Odmylschwefelwasserstoff nennt, die Formel: $C_8 H_7 S + H S$, der Quecksilberverbindung die Formel: $(C_8 H_7 S_2 + 2 Hg Cl) + C_8 H_7 S + 2 Hg S)$, der Platinverbindung die Formel: $(C_8 H_7 S_2 + Pt Cl_2) + (C_8 H_7 S + Pt S_2)$.

Auch diese Formeln sind schwierig von einander abzuleiten, wenn man nicht noch die Summe der Schwefelatome auf 4 herabsetzt.

Laurent [2]) stellt die Formeln $C_8 H_9 Cl Hg_2 S_2$ und $C_8 H_9 Cl Pt S_2$ als den Analysen und Reactionen angemessener auf. *Ml.*

Odorin s. Thieröl.

Oefen. Es sollen hier nur diejenigen Oefen näher beschrieben werden, welche in den Laboratorien des Chemikers eine häu-

[1]) Löwig, Grundriss der organ. Chemie. (Braunschweig 1852) S. 152.

[2]) Journal für prakt. Chem. LI, S. 243.

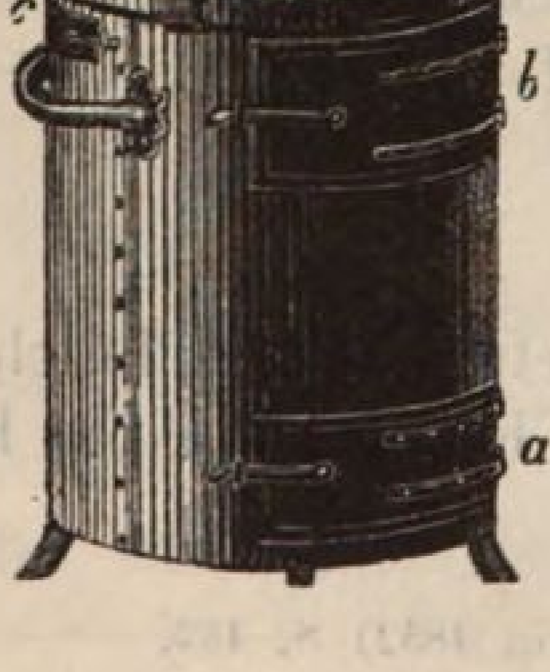
fige Anwendung finden. Die Oefen zu technischen Zwecken, meist nur für eine specielle Operation eigens construirt, sind in den Artikeln, welche über den Gegenstand handeln, zu dessen Darstellung sie benutzt werden, genau beschrieben und abgebildet, z. B. der Kaliumofen in dem Art. Kalium, der Hohofen im Art. Eisen u. s. w.

1) Tragbare Oefen. Man bedarf häufig kleiner Oefen, um auf Holzkohlen Abdampfungen, Destillationen u. s. w. vorzunehmen. Es eignen sich hierzu Graphittiegel, die man von beliebiger Gröfse überall erhalten kann, recht gut. Man schneidet unten am Fufse mit der Stichsäge ein parallelepipedisches Stück aus, von etwa 1 — $1^1/_2$ Zoll Höhe und $^1/_3$ — $^1/_4$ des Tiegel Umfang, legt einen runden Rost von solcher Gröfse in den Tiegel, dass bis zu dem oberen Rande noch genügender Raum für die erforderlichen Kohlen bleibt, umgiebt den oberen und unteren Rand des Tiegels mit Reifen von starkem Eisenblech und verbindet diese durch einige senkrechte Streifen desselben Bleches. Die Luft tritt durch die eingeschnittene Oeffnung unter den Rost und der Zug kann durch theilweises oder ganzes Einsetzen des ausgeschnittenen Tiegelstückes vermindert oder ganz gehemmt werden. Wer alte Graphittiegel z. B. in Münzwerkstätten, zu kaufen Gelegenheit hat, kann sehr billig gute Oefen auf diese Weise darstellen; an anderen Orten verfertigen auch die Töpfer ähnliche Oefen, Fig. 32, die noch über dem Roste mit einer kleinen Oeffnung zum Nachlegen von Kohlen versehen sind und deren Haltbarkeit man ebenfalls durch Binden mit Eisenblechstreifen oder starkem Draht zu vermehren strebt. Aber sie zerspringen meist sehr bald so stark, dass sie noch viel rascher als die Graphittiegel zerfallen. Man hat daher jetzt gewöhnlich gusseiserne Oefen zu diesem Zweck. Diese sind zwar dauerhaft, strahlen aber viel Wärme aus, was theils lästig, theils brennmaterialraubend ist. Vergebens würde man versuchen, die ziemlich glatte Innenseite mit Thon zu beschlagen, um die gerügten Uebelstände zu vermeiden, der Thon würde immer wieder abspringen. Deshalb verfertigt man die Oefen aus starkem Eisenblech, wie beistehende Fig. 33 zeigt. Der obere Rand wird nach Innen 1 Zoll breit rechtwinklig umgefalzt, ebenso die Ränder um die Thüren herum und die Ränder der Thüren selbst. Alle 4 Zoll Entfernung auf der ganzen Fläche des Ofens, wird das Eisenblech durchbohrt und ein, nach Innen einen schwachen Zoll vorragender Eisenstift festgenietet; die einzelnen an ihrem inneren Ende geschlitzten Stifte verbindet man netzartig durch Eisendrähte, welche man in die Schlitzen festklemmt. Man drückt nun feuerfesten Thon, der mit erbsengrofsen Stücken Chamottesteinen, soviel als möglich, vermengt wurde, gleichmäfsig zwischen die Ofenwand und das Drahtnetz ein

Fig. 32.



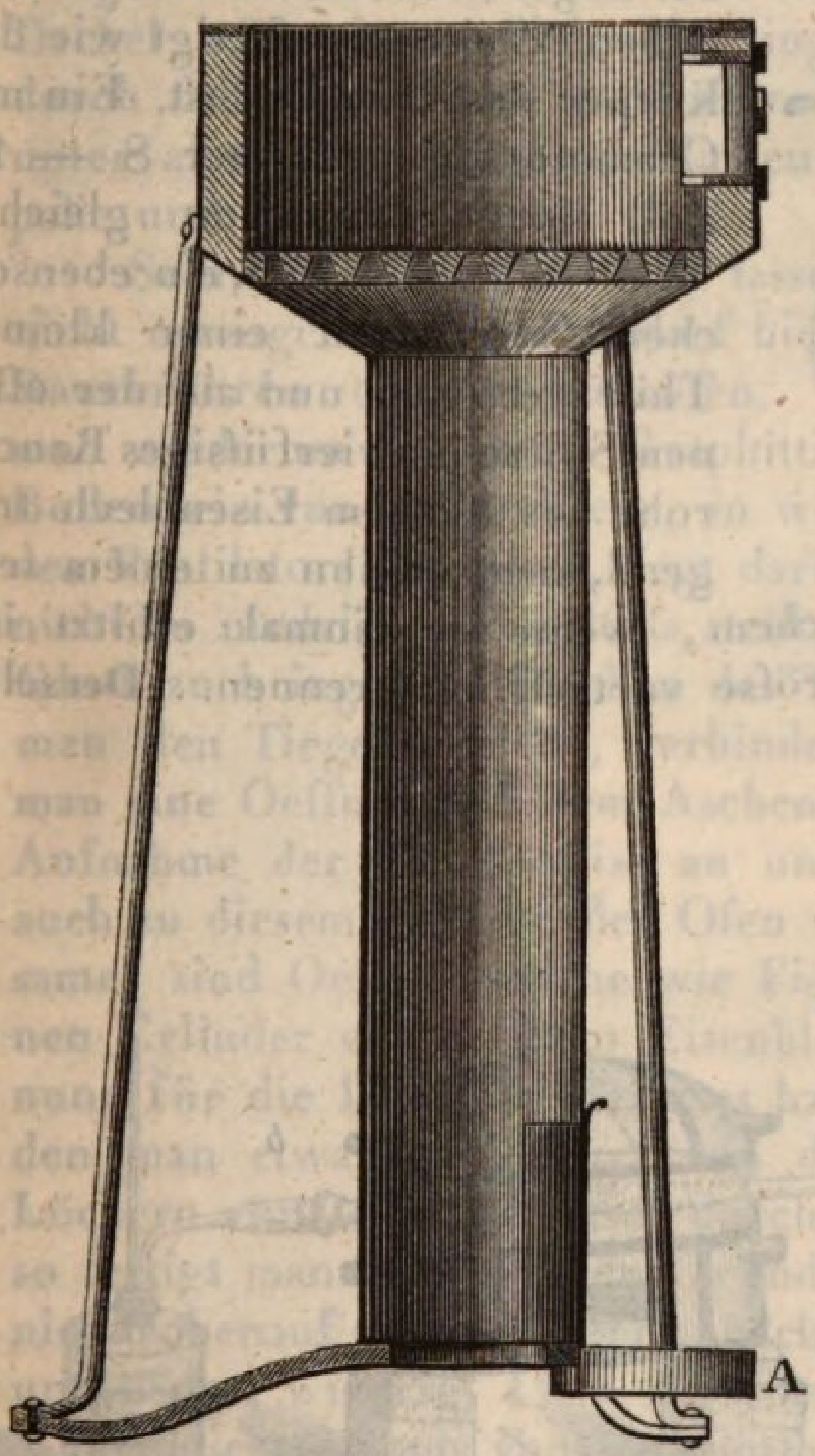
Fig. 33.



und bedeckt dieses etwa noch einen Viertelzoll dick mit derselben Masse so, dass die etwas über einen Zoll dicke Thonauskleidung nichts mehr von dem Draht oder den Stiften im Inneren des Ofens sehen lässt. Diese Oefen, welche Luhme in Berlin zuerst anfertigen liefs und nach dem sie genannt zu werden pflegen, haben nur den Nachtheil, dass sie stark durch Rost leiden und zwar desto mehr, je weniger sie gebraucht werden. Von aufsen kann man sie durch Anstrich mit Sell'schen Steinkohlentheerlack einigermaafsen schützen, der nur, wenn sie zu Schmelzungen benutzt werden, die lange dauern, durch die allmälig durchdringende Hitze leidet und dann zu erneuern ist. Aber der Thon im Inneren condensirt alle Arten von Dämpfen und das Blech rostet von dort aus allmälig durch; ein fortwährend im Laboratorium stehender und nicht immer gebrauchter Ofen hält jedoch leicht 12 und mehr Jahre lang.

Recht bequem und zweckmäfsig ist der in Fig. 34 abgebildete Ofen. Ein dem eben beschriebenen in seinem Feurungsraum ganz gleicher Ofen, der von drei etwa 3 Fufs langen, unten durch einen Triangel verbundenen Eisenstangen getragen wird, dessen Aschenfall aber zu einer, bis fast zur Erde reichenden 6 Zoll weiten Röhre verlängert ist, bietet folgende Vortheile. Er besitzt an und für sich eine in den meisten Fällen bequeme Höhe und hat einen lebhafteren Zug als alle vorhergehend beschriebenen, indem der unten in den röhrenförmigen Aschenfall eintretende Luftstrom hier erwärmt wird, theils beim Hinüberstreichen über die mit glühenden Kohlenstückchen vermengte niedergefallene Asche, theils in der Röhre, welche durch Strahlung und directe Leitung erhitzt ist. Um auch anderes Feuermaterial als Holzkohle anwenden zu können, ohne durch den Rauch belästigt zu werden, hat man den in Fig. 35 (s. f. S.) gezeichneten Ofen construirt. Man muss aber in der Lage seyn, sein Rauchrohr in einen Schornstein zu führen oder dasselbe 6 — 8 Fufs lang senkrecht verlängert ins Freie zu leiten. Da sich Holz, Torf, Steinkohlen gleich gut in solchen Oefen verwenden lassen und beide letztere weit billiger als die Holzkohlen zu stehen kommen, so mag man mit Recht von dem nicht unbedeutenden Verlust an Wärme absehen, der durch das rasche Abziehen derselben nach dem Rauchrohre und ihre geringe Wirkung gegen die aufgesetzte Schale, Kessel u. s. w. entsteht.

Fig. 34.



Um die kleinen tragbaren Oefen zu Schmelzungen in Tiegeln und Retorten benutzen zu können, bedürfen sie einer grösseren Höhe des Feuerraums und vermehrten Zuges. Die Oefen aus Graphittiegeln bieten dazu leicht Gelegenheit; man darf nur den Boden eines zweiten, gleich grossen Tiegels abschneiden und die oberen Ränder beider Tiegel aufeinander setzen. Fig. 36 zeigt einen zusammengesetzten Thonofen, dessen Zug man noch durch Aufstecken eines Blechrohres von 3 bis 4 Fuss Länge sehr vermehren kann. Der Luhme'sche Ofen hat ganz dieselben Theile, wie der abgebildete Thonofen, in derselben Weise angefertigt wie der Körper des Ofens selbst. Ein mit Chamotte ausgefütteter 8 — 10 Zoll hoher Ring von gleicher Weite mit dem Ofen, ein ebensolcher Conus mit einer kleinen Thür versehen und auf der offenen Spitze ein vierfüssiges Rauchrohr aus blossem Eisenblech tragend, machen ihn zu einem sehr wirksamen Schmelzofen, in welchem, wenn er einmal erhitzt ist, selbst Coaks von 1 — $1^1/_2$ Zoll Grösse vortrefflich brennen. Derselbe

Fig. 35.

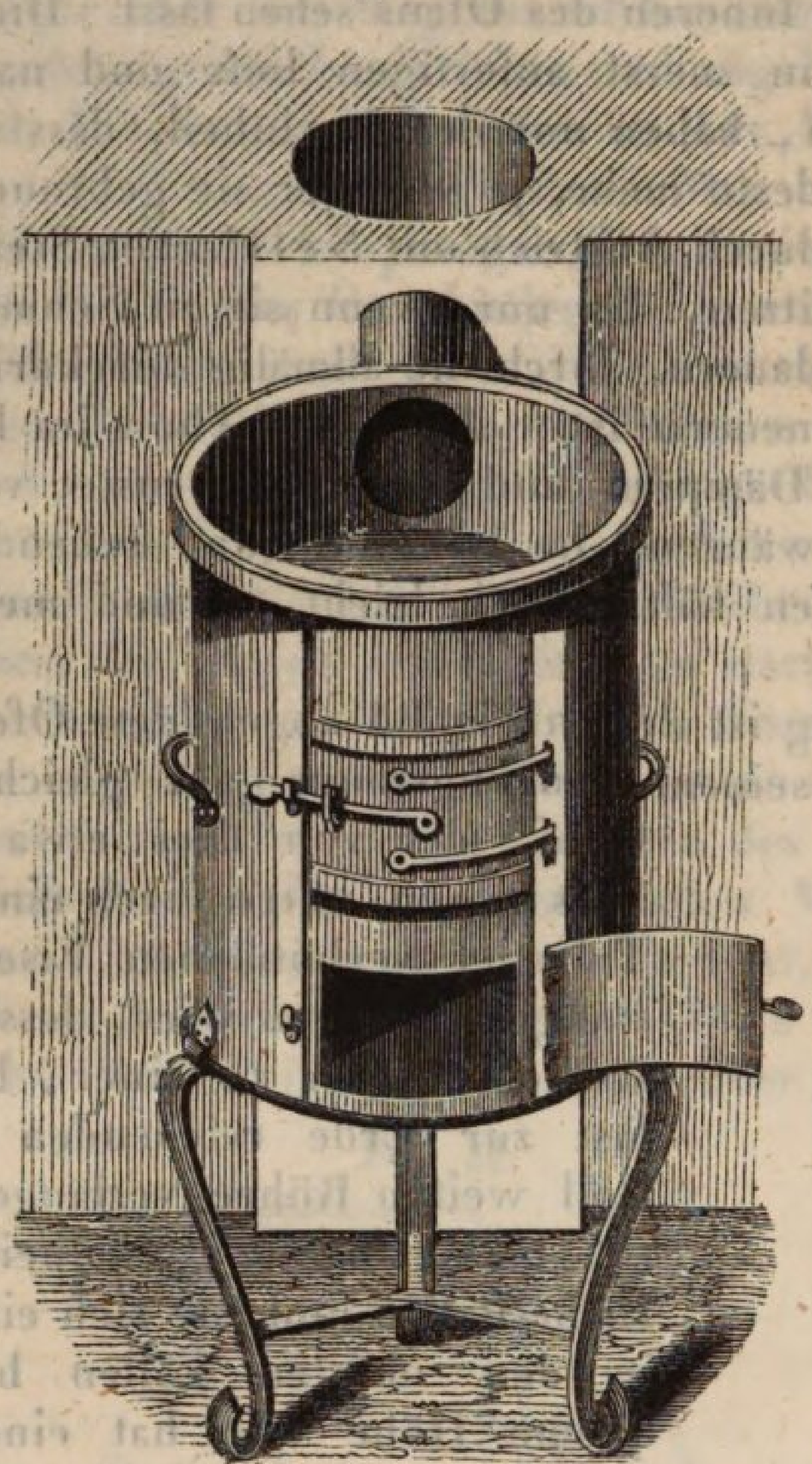


Fig. 36.

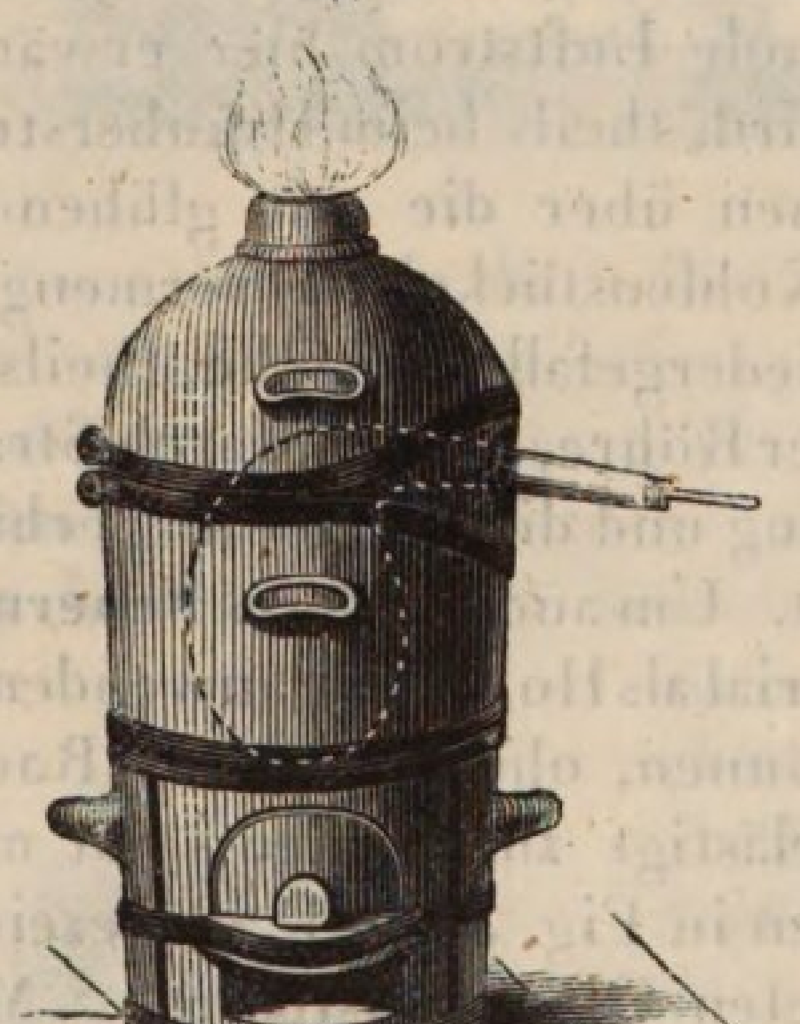
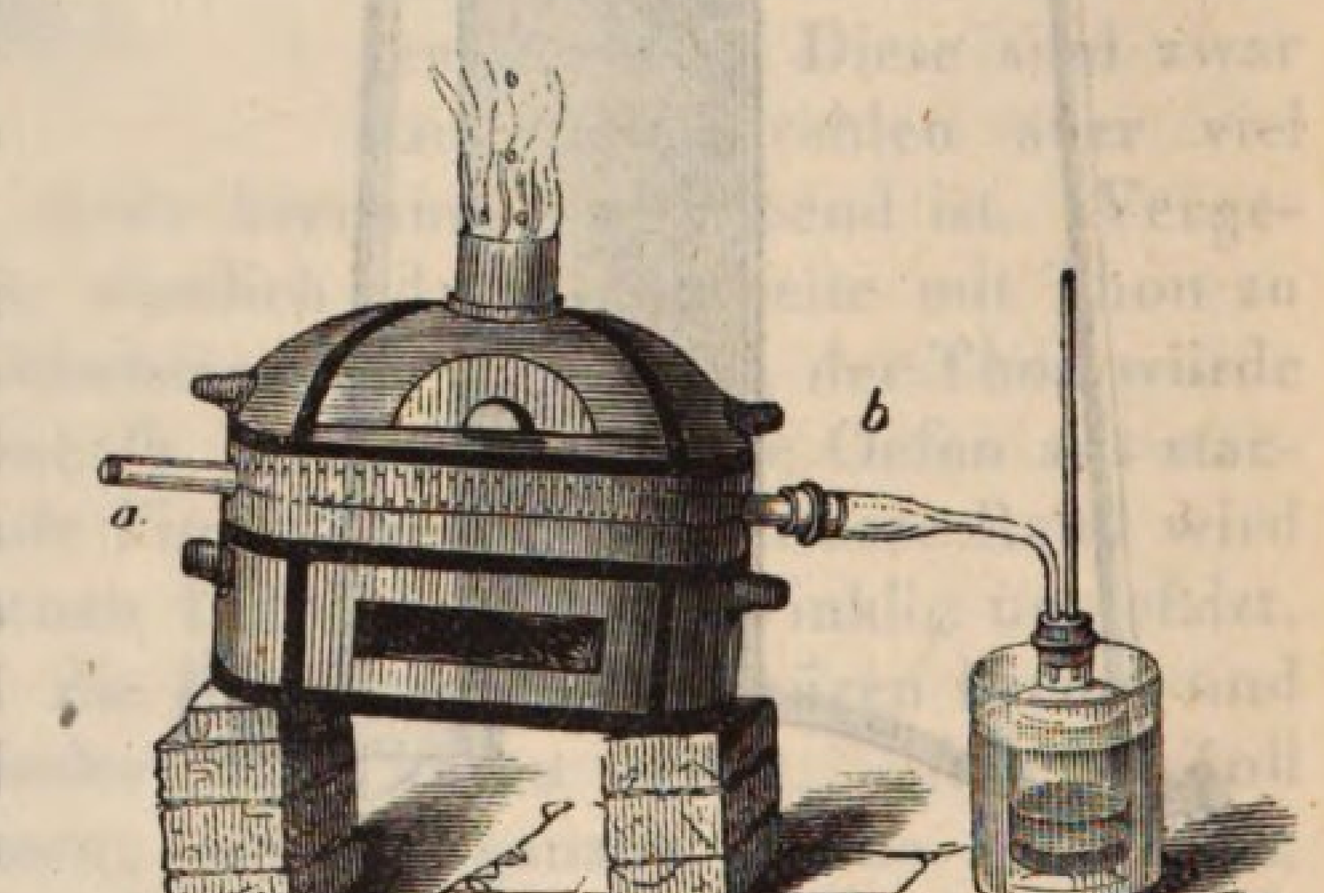


Fig. 37.



Ofen besitzt zwei kleine Thürchen unmittelbar oberhalb der Traggriffe, Fig. 33 *c*, welche dazu dienen, um eine Porcellanröhre oder einen Flintenlauf durch das Feuer stecken zu können, falls man die Erhitzung eines solchen beabsichtigt. Zweckmässiger hierzu sind längliche Oefen wie Fig. 37 zeigt, da in den runden Oefen nur ein zu kurzes Röhren-

stück erhitzt werden kann, auch der Rost meist zu weit entfernt liegt, somit unnützer Kohlenverbrauch entsteht.

Für Destillationen im Sandbade ist wiederum der Luhme'sche Ofen vortrefflich eingerichtet. Man setzt auf den eigentlichen Ofen einen Ring von Eisenblech, Fig. 38, und hängt in diesen die Capelle Fig. 39 ein. Zwischen ersterem und letzterer bleibt ein etwa $^3/_4$ Zoll breiter, ringförmiger Raum frei, der den Verbrennungsproducten gestattet, aufzusteigen und durch die Oeffnungen *g g* auf dem Capellenrande zu entweichen.

Fig. 38.



Fig. 39.



Sollte die Wärme zu grofs werden, so lässt sich dieselbe durch theilweises oder völliges Verschliefsen der Oeffnungen sehr mäfsigen. Um auch den oberen Theil der Retorte warm zu erhalten und die Condensirung der Dämpfe zu vermeiden, hat man noch einen, Fig 38 ähnlichen, etwas kleineren, an der unteren Seite mit einer Blechscheibe geschlossenen Ring von Eisenblech, der nicht mit Chamotte ausgefüttert wird. Diesen Deckel stülpt man über die eingesetzte Retorte und verhindert dadurch das Entweichen der äufseren Wärme. Der Retortenhals findet unter allen Umständen reichlichen Raum in den Ausschnitten der Capelle und des Deckels.

Sehr hohe Temperaturen lassen sich jedoch mit allen diesen Oefen nicht erzeugen und man bedarf hierzu entweder Schmelzöfen mit langen Rauchröhren oder Gebläseöfen. Den einfachsten Gebläseofen erhält man wiederum aus einem Graphittiegel; man schneidet dicht über dem Boden ein rundes Loch ein, in welches die Düse des Blasebalges oder des Ventilators gut passt, legt darüber einen Rost, auf den man einen nicht zu niedrigen Tiegelfufs stellt, um den Tiegel selbst mitten in die Gluth zu bringen. Bedecken des Tiegelfufses mit Holzkohlenpulver, ehe man den Tiegel aufstellt, verhindert das Zusammenschmelzen. Bringt man eine Oeffnung in dem Aschenfall des Luhme'schen Ofens für die Aufnahme der Gebläsedüse an und schliefst die Aschenthüre, so ist auch zu diesem Zwecke der Ofen vollkommen brauchbar. Noch wirksamer sind Oefen, welche wie Fig. 40 (s. f. S.) construirt sind. In einen Cylinder von starkem Eisenblech, der an seinem Boden eine Oeffnung für die Düse des Gebläses hat, wird ein Graphittiegel eingehängt, den man etwa 3 Zoll hoch von der inneren Bodenfläche mit 6 bis 8 Löchern von $^1/_2$ Zoll Weite durchbohrt. Bedarf man gröfserer Oefen, so fertigt man den äufseren Cylinder von um so stärkerem Sturzblech, nietet obenauf einen starken, nach Innen ragenden Ring von Gusseisen und hängt, wie Fig. 41 (s. f. S.) zeigt, einen etwas conischen, mit einer 2 Zoll dicken Lage von Chamotte ausgekleideten Cylinder ein (Sefström'scher Ofen). Dieser wird zweckmäfsig mit einem Drahtnetz, wie oben genau bei dem Luhme'schen Ofen beschrieben, zur Festhaltung der Chamotte versehen, diese aber aus ganz feuerfestem Thon, mit möglichst viel Stückchen schon gebrannten Thones gemengt, angefertigt, langsam getrocknet und langsam erhitzt. In die 8 Oeffnungen sind 2 Zoll lange eiserne Röhrchen von $^1/_2$ Zoll innerer Weite und mindestens halbzölliger Wandstärke eingenietet. Sie dürfen nicht über den Thon vorragen. Sollte der Schluss der Cylinder an dem oberen Ringe nicht mehr ganz genügen, so beschmiert man diesen vor dem

Einsetzen des inneren Cylinders mit geschlemmtem Thon, dem etwas Kuhhaare beigemengt sind.

Fig. 40.

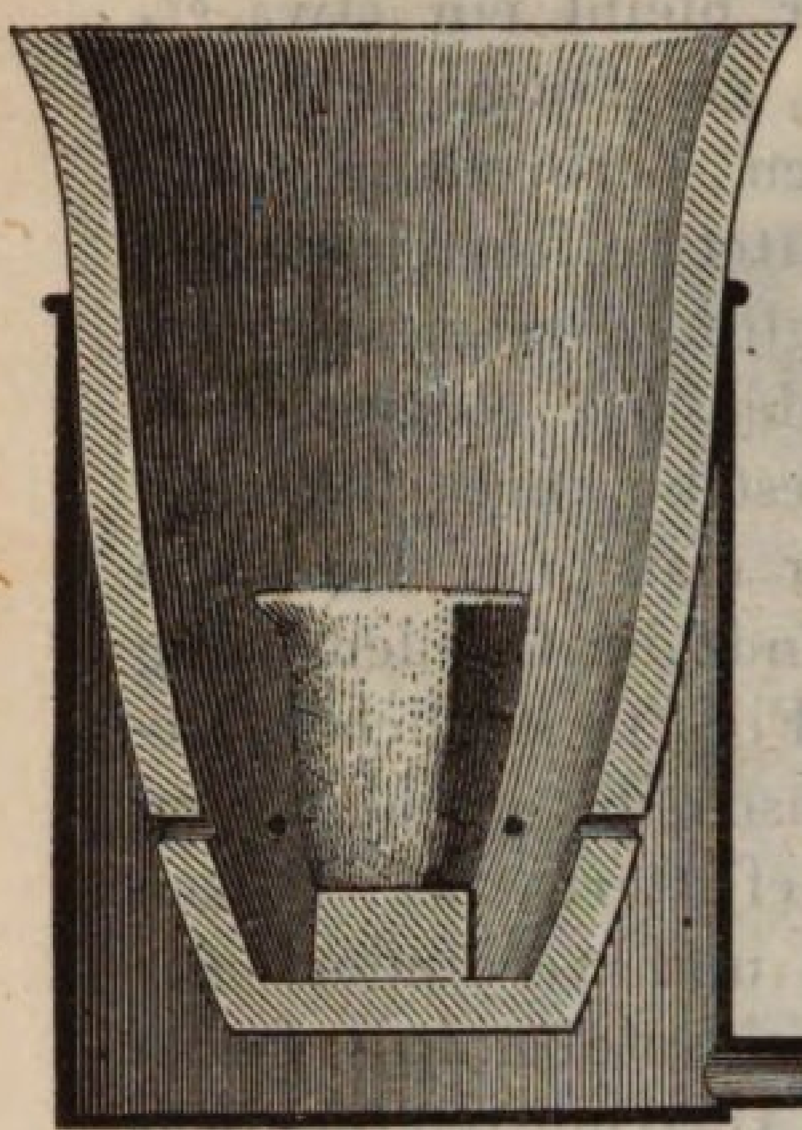
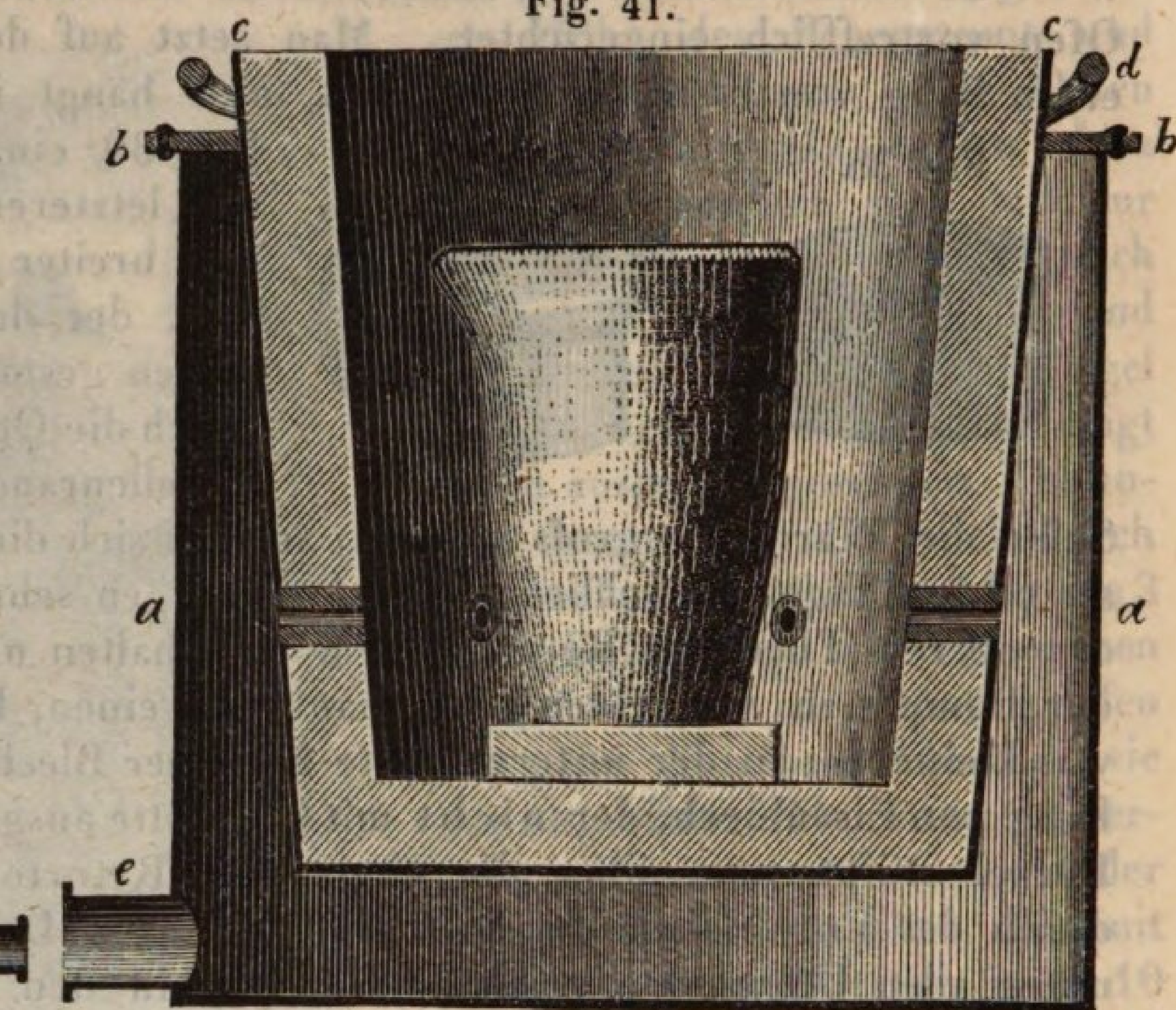
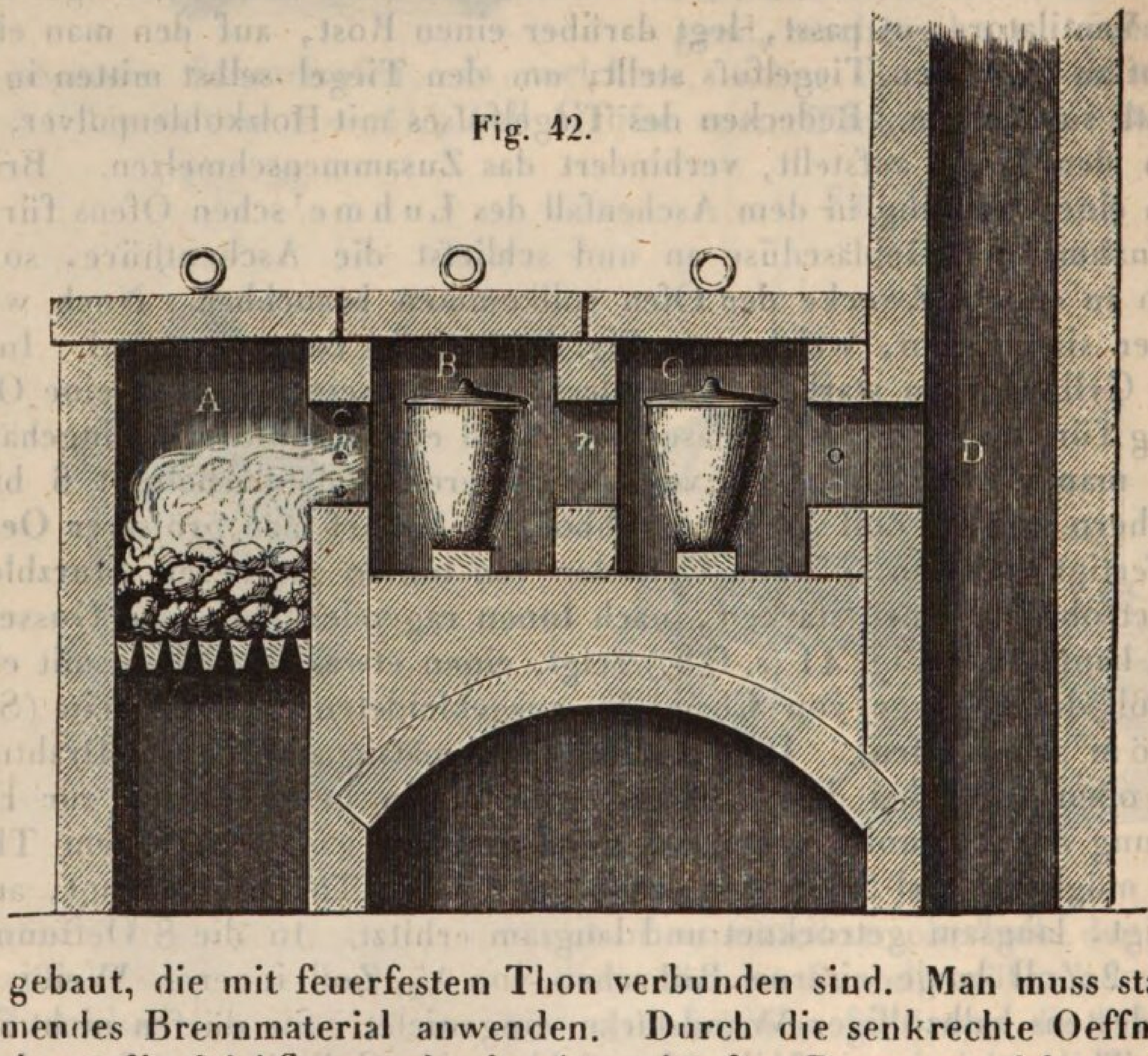


Fig. 41.



2) Feststehende Oefen. Wo dieselbe Schmelzoperation häufig und öfter nach einander wiederholt zu werden pflegt, ist beistehend gezeichneter Flammofen, Fig. 42, von der besten Wirkung. Er ist ganz aus Chamottestei-

Fig. 42.



nen gebaut, die mit feuerfestem Thon verbunden sind. Man muss starkflammendes Brennmaterial anwenden. Durch die senkrechte Oeffnung *m* gelangt die Stichflamme des in *A* angehäuften Brennmaterials zu dem Tiegel *B*, umspült diesen und erhitzt noch lebhaft den ebenso gestellten

Tiegel *C*, indem sie durch den Schlitz *n* auf diesen geleitet wird. Nach genügendem Schmelzen des Inhaltes von *B* kann, wenn nöthig, *C* leicht an die Stelle jenes gehoben und in *C* ein neubeschickter Tiegel vorgewärmt werden. Man hat von der Hitze bei diesen Oefen aufserordentlich wenig zu leiden. Durch Anbringung einiger Oeffnungen, welche Luft bei *m* zulassen, aber auch beliebig verschlossen werden können, wird die Flamme ganz rufsfrei erhalten, wobei man sich nur, der Abkühlung halber, vor zu grofser Luftzufuhr zu hüten hat. Beistehende Fig. 43

Fig. 43.

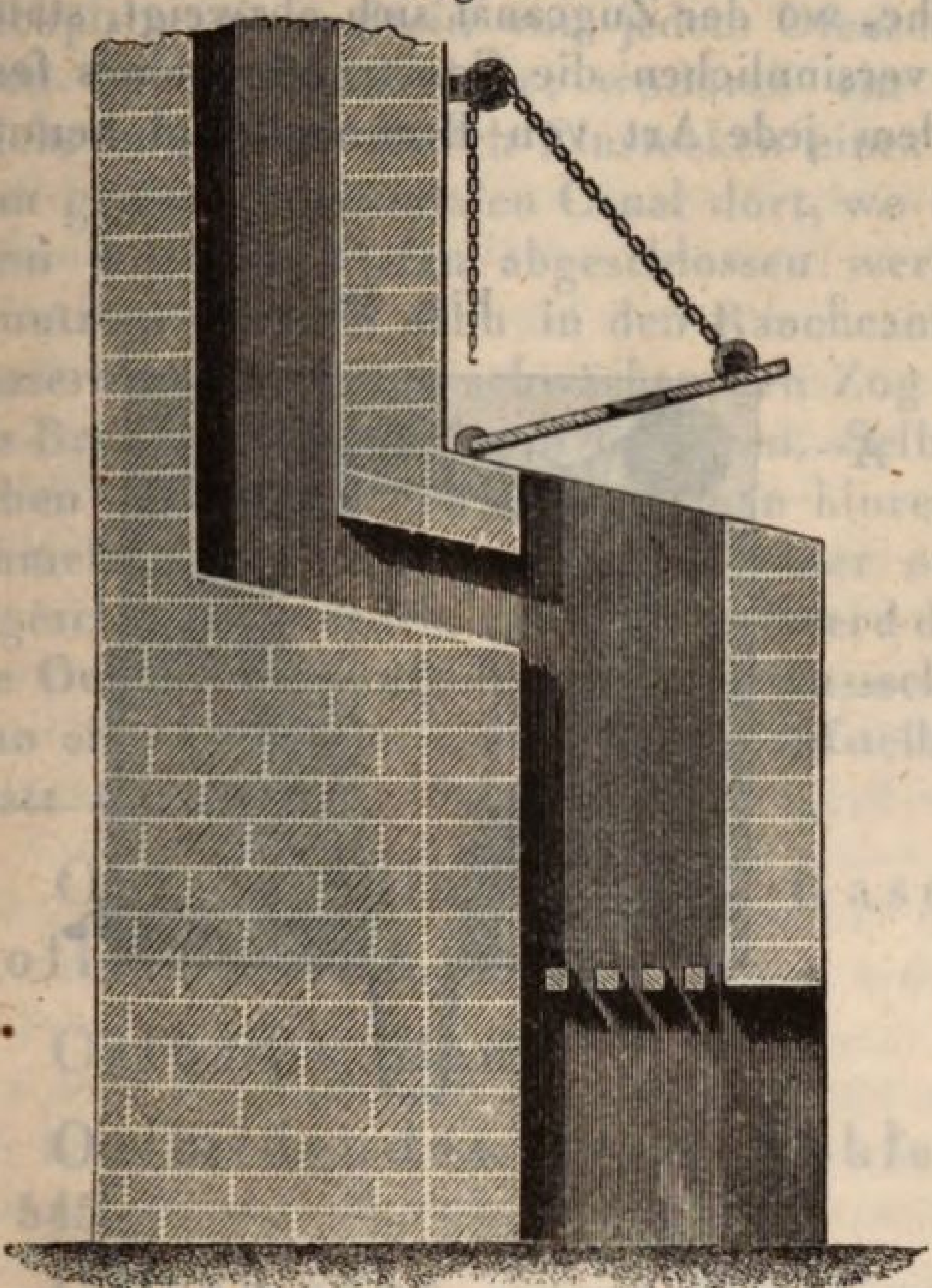


Fig. 44.

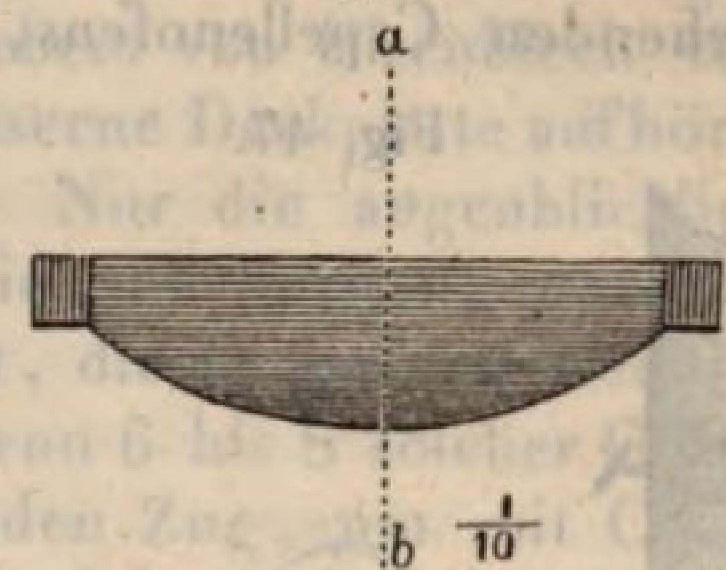


Fig. 45.

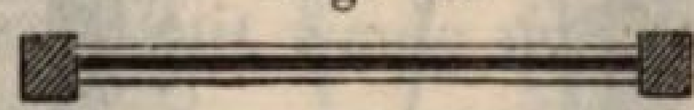
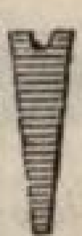


Fig. 46.



zeigt einen Schmelzofen mit Rost, wie man denselben fast in allen Laboratorien vorfindet. Die Roststäbe haben am zweckmäfsigsten beistehende Form, Fig. 44, 45 und 46, Fischbauchform genannt, und werden mit ihren quadratischen Enden auf starke quadratische Eisenstäbe, welche längs der Vorder- und Hinterwand des Ofens liegen, dicht aneinander aufgelegt. Der richtige Abstand der Roststäbe von einander wird dadurch erhalten, dass die quadratischen Enden auf jeder Seite den eigentlichen Roststab um die Hälfte seiner Breite überragen. Die obere Fläche ist mit einer Rinne versehen, auf der sich Asche sammelt, welche die unmittelbare Berührung mit den Kohlen und dadurch die Erhitzung der Stäbe vermindert, was aufserdem durch die grofse Höhe und Dünne der Stäbe, zwischen denen sich fortwährend die kalte Luft hindurchdrängt, erreicht wird. Es bedingt dies die grofse Dauer solcher Rosten, ihr verhältnissmäfsig geringes Gewicht bei grofser Tragkraft, die vollständige Verzehrung des Brennmaterials, welches nicht in gröfseren Stücken durch die engen Schlitzen hindurchfallen kann und bei der grofsen Anzahl der Zwischenräume doch überall genügend mit Luft in Berührung gelangt. Ist die vordere Stange, auf der die Roststäbe ruhen, seitlich aus dem Ofen ausziehbar, so kann man nach vollendeter Operation leicht den Rost mit

allem Brennmaterial in den Aschenfall stürzen lassen, durch Abschluss des Luftzutritts letzteres ersticken und vor nutzlosem Verbrauch bewahren. Gegen die Form der Zeichnung des Ofens lässt sich mit Recht einwenden, dass die vordere Wand nutzlos erhöht ist. Man thut besser, drei Steine weniger aufzumauern, so dass sie nur eben die Höhe hat, wie die untere Fläche des nach dem Schornstein führenden Zugcanals. Die aufliegende Deckplatte hat deswegen doch nicht allzuviel von der Hitze zu leiden. Es ist aber sehr unbequem, in dem nutzlos tiefen Ofen zu arbeiten, den Tiegel herauszuheben u. s. w. Genügende Erhitzung findet doch nur bis zu der Höhe, wo der Zugcanal sich abzweigt, statt.

Die Figuren 47 und 48 versinnlichen die Construction eines feststehenden Capellenofens, in dem jede Art von Brennmaterial benutzt

Fig. 47.

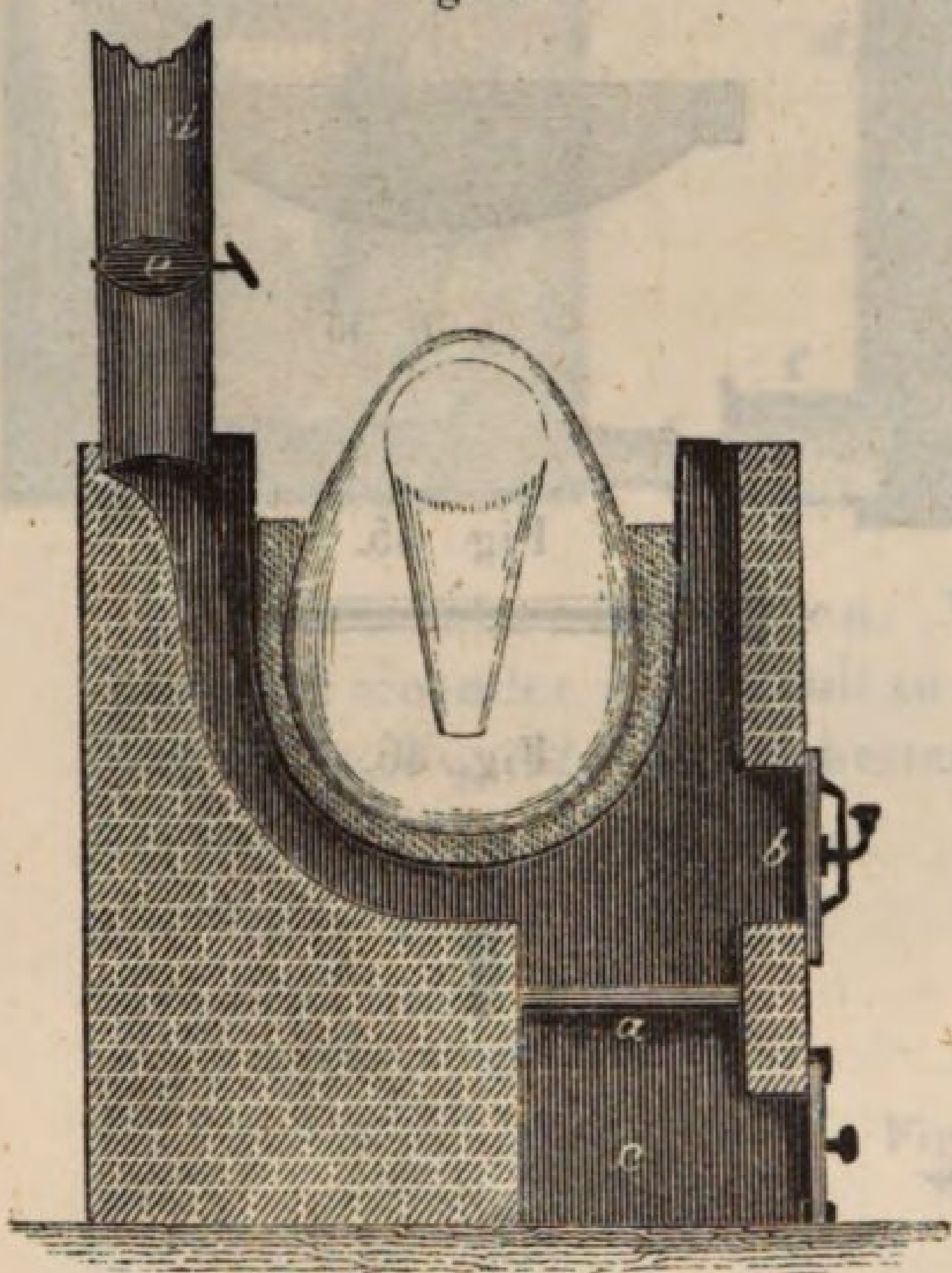
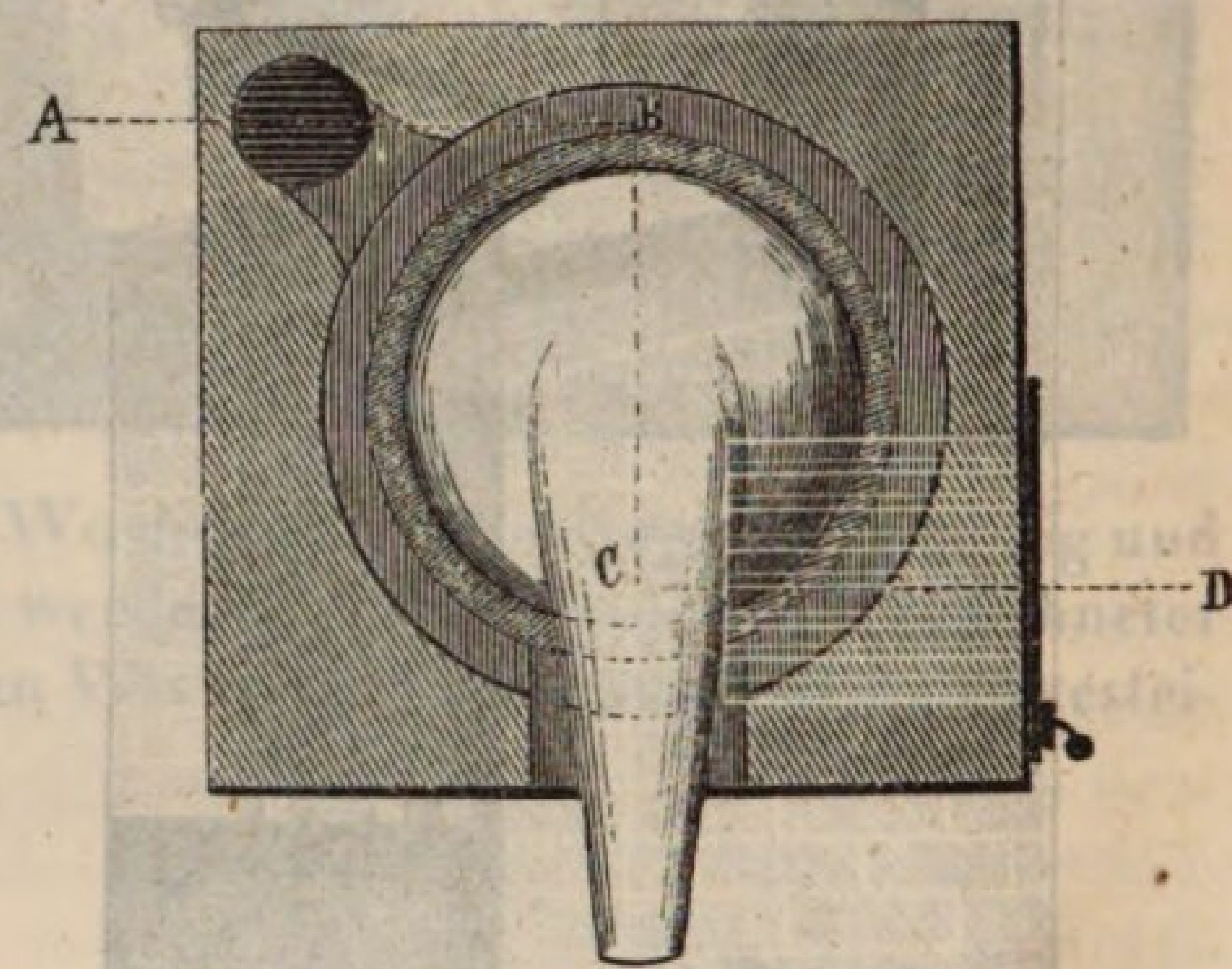


Fig. 48.



werden kann. Es ist hierbei vor Allem zu bemerken, dass der Rost stets diametral der Rauchröhre entgegen angelegt werden muss, wie die weifsen Striche bei *D* in Fig. 48 deutlich zeigen. Hierdurch wird die Flamme gezwungen, vorzüglich den Capellenboden zu treffen und nicht nur an der einen Seite der Capelle in die Höhe zu ziehen, wie der Fall seyn würde, wenn der Rost senkrecht darunter gelegt wäre. Auf guten Schluss der Aschenthür und der Heizöffnung ist zu sehen, weil man dadurch die Wirkung des Feuers vollständig regeln kann. Oeffnet man die Aschenfallthür und die Rauchröhrenklappe vollständig, so erhält man den lebhaftesten Zug, den man durch Stellung der Klappe nach Belieben mäfsigen kann. Schliefst man Klappe und Aschenfall, so wird die vorhandene Wärme bestmöglichst zusammangehalten. Oeffnet man nur die Klappe, so mindert sich allmälig die Wärme, öffnet man zugleich die Heizthür und lässt die Aschenfallthür geschlossen, so kühlt der über dem Feuer eintretende kalte Lufstrom, indem er den Boden der Capelle bestreicht, ehe er nach dem Rauchrohr gelangt, diese sehr rasch ab.

Wenn in einem Laboratorium genügender Raum vorhanden ist, so erscheint es sehr bequem, an eine Wand einen langen Heerd zu bauen,

in dem man Oefen von verschiedenem Durchmesser und Tiefe anbringt. Letztere kann leicht verändert werden, wenn man einige Löcher in den Ofencylinder so anbringt, dass zwei Quadrateisen eingeschoben werden können, auf welche dann der Rost gelegt wird. Die Oberfläche des Heerdes bedeckt man mit gusseisernen Platten, welche Löcher von der Gröfse der Ofenschachte haben, und legt an der Wand her längs der Mauer einen im Lichten 6 Zoll hoch und breiten Canal, der in eine russische Röhre mündet von 8 Zoll Lichtem Querschnitt. In den horizontalen Kanal münden alle Oefen dadurch, dass man unter der eisernen Deckplatte einen Stein von jedem Ofenschacht an bis zu dem horizontalen Canal fehlen lässt, wodurch ein 3 Zoll hoher, 6 Zoll langer Fuchs entsteht. Durch Einstecken eines Schiebers von Eisenblech vor dem grofsen horizontalen Canal dort, wo die eiserne Deckplatte aufhört, kann jeder der Oefen abgeschlossen werden. Nur die augenblicklich benutzten münden dann in den Rauchcanal, die unbenutzten, oder als Casserolen dienenden schwächen den Zug nicht, die Oefen gestatten jedes Brennmaterial darin zu benutzen. Selbst wenn 6 bis 8 solcher Oefen neben einander liegen, erhält man hinreichenden Zug, um mit Coaks schmelzen zu können, wenn nur einer oder zwei benutzt, die übrigen abgeschlossen werden. Der ganze Heerd dient als bequemer Tisch, wenn die Oefen durch aufgelegte flache Gussscheiben verdeckt sind, auf dem man alle Aparate u. s. w. bequem aufstellt, und somit wenig nutzbaren Platz raubt. *V.*

Oel des ölbildenden Gases s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 553.

Oelbad s. Bad.

Oelbildendes Gas s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV, S. 545.

Oelcamphor nennen Gmelin und Andere den festen Bestandtheil, welcher sich aus ätherischen Oelen abscheidet, entweder durch Abkühlen oder durch Einwirkung der Luft. Berzelius nennt den festen Theil der ätherischen Oele Stearopten. *Fe.*

Oele. Mit diesem Namen bezeichnet man eine grofse Reihe indifferenter organischer Verbindungen, welche folgende Eigenschaften haben: sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, haben eine mehr oder weniger dickliche Consistenz und lösen sich in Wasser entweder gar nicht oder nur in geringer Menge. Dagegen lösen sie sich in Alkohol mehr oder weniger leicht, in Aether meistens sehr leicht und in jedem Verhältnisse; sie entzünden sich in höherer Temperatur an der Luft und brennen entweder für sich oder mittelst eines Dochtes mit mehr oder weniger rufsender Flamme. Im Uebrigen zerfallen die Oele in zwei grofse Classen, nämlich in fette und in flüchtige, ätherische, wesentliche oder destillirte Oele.

Die fetten Oele zeichnen sich durch eine grofse Gleichartigkeit der chemischen Constitution aus, insofern sie nämlich meistentheils Verbindungen der sogenannten fetten Säuren mit Lipyloxyd oder einem anderen entsprechenden organischen Oxyde sind. Von den Säuren kommen gewöhnlich mehrere in einem Oele vor und bilden mit dem Lipyloxyde die unter den Namen Stearin, Margarin etc. bekannten Körper. Bei

der Einwirkung starker Basen verseifen sich die fetten Oele, d. h. die Basen verbinden sich mit den in ihnen enthaltenen Säuren und das Lipyloxyd wird frei, wobei es zugleich eine gewisse Menge Wasser bildet. Aufserdem stimmen alle fetten Oele darin überein, dass sie nicht flüchtig sind und ohne Zersetzung nicht destillirt werden können. Hierdurch und durch das mit der Gleichartigkeit der Constitution zusammenhängende Verhalten gegen Basen unterscheiden sie sich hauptsächlich von den flüchtigen Oelen.

Das Nähere über Vorkommen, Darstellung und Verhalten der fetten Oele findet sich in dem Artikel Fette Bd. III, S. 91. Es mag hier nur noch Einiges über Reinigung, Verfälschung und Prüfung derselben Platz finden.

Moss[1]) hat eine sehr einfache Methode angegeben, verschiedene fette Oele von den sie nach dem Pressen gewöhnlich verunreinigenden Beimischungen zu befreien. Man erhitzt sie nämlich einige Stunden in einem Kessel, der genau in einen anderen hineinpasst, mittelst Wasserdampfes, wodurch die fremdartigen Stoffe als Schaum emporsteigen und dann abgenommen werden können. Beide Kessel werden gut verschlossen und an den Deckeln mit Oeffnungen zum Eintragen der Flüssigkeit und mit Sicherheitsventilen versehen.

Verfälschungen eines Oels mit einem anderen wohlfeileren kommen öfters vor. Maumené giebt an, dass sich austrocknende Oele beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure viel stärker erhitzen als nicht trocknende.

Wenn man demnach den Grad der Temperaturerhöhung für die letztere kennt, so wird sich eine Beimischung der ersteren dadurch zu erkennen geben, dass dieser Grad überschritten wird.

50 Gramme Baumöl mit 10 Cubik-Centimeter Schwefelsäure von 66^0 Baumé bei $+ 25^0$ binnen 2 Minuten gemischt, hatten alsbald die Temperatur von $+ 67^0$ erreicht, die Temperaturerhöhung für Baumöl ist demnach $= 42^0$.

Für Rapsöl wird sie zu $+ 86{,}4^0$ angegeben. Die Zuverlässigkeit dieser Angaben bedarf der Bestätigung.

Lipowitz hat zur Unterscheidung trocknender und nicht trocknender Oele, sowie zur Entdeckung der Verfälschung von Baum- oder Mandel-Oel mit Mohnöl die Anwendung von Chlorkalk empfohlen. Während nämlich 8 Thle. Baum- oder Mandelöl, mit 1 Thl. Chlorkalk zusammengerieben und geschüttelt, in der Ruhe schon nach 4 — 5 Stunden eine Schicht von klarem Oel auf der Oberfläche absondern, welche wenigstens die Hälfte des Gemenges beträgt, behält eine Mischung mit Mohnöl in demselben Verhältniss das Ansehen eines Liniments, aus welchem sich kein Oel abscheidet. Mandelöl, welches mit einem Achtel Mohnöl verfälscht ist, verhält sich fast wie reines Mohnöl; es dauert sehr lange, ehe eine Absonderung von Oel zu bemerken ist. Buchner und Brandes haben diese Angaben für Mandelöl bestätigt gefunden, nicht aber für Baum- oder Provencer-Oel. Sie suchen den Grund hiervon darin, dass das von ihnen angewendete Baumöl nicht ganz frisch gewesen.

Gobley wendet zur Prüfung des Baumöls auf Mohnöl eine Senkwage mit grofser Kugel und sehr dünner Spindel an, welche dergestallt

[1]) Dingl. polyt. Journ. L, S. 400.

graduirt ist, dass sie bei + 12,5° C. in reinem Mohnöl auf 0° sinkt, in reinem Baumöl dagegen auf 50°. Die Angaben der Spindel sind für jeden Temperaturgrad über oder unter + 12,5° C. um 3,6 Grade zu vermindern oder zu vermehren. Es ist klar, dass jedes Resultat zwischen 0° und 50° anzeigt, man habe es mit einer Mischung von Baumöl und Mohnöl zu thun und dass die Menge des letzteren um so gröfser ist, je näher die Angabe dem Nullpunkte rückt. Gegen die Anwendung dieser Methode lässt sich erinnern, dass die Oele keineswegs ein durchaus constantes specifisches Gewicht haben.

Eine Beimischung von Leberthran zu irgend einem fetten Oele lässt sich entdecken, indem man daraus eine Seife darstellt, diese verkohlt und in dem Rückstande nach bekannten Methoden Jod nachweist.

Die sogenannten *Olea cocta* der Apotheken sind Auszüge gewisser vegetabilischer Substanzen, als Kamillenblumen, Bilsenkraut u. s. w. mit fetten Oelen, besonders mit Baumöl. Man bereitet sie gewöhnlich durch Digestion der lufttrockenen Pflanzentheile mit dem Oel, bis alle Feuchtigkeit verdunstet ist, presst alsdann aus und lässt durch Absetzen klären. Simon bereitet sie durch Verdrängung. Die Substanz wird gröblich gepulvert, mit ein wenig Weingeist befeuchtet und einige Stunden macerirt, dann in einem hohen, mit Baumwolle verstopften Blechcylinder mit dem aufgegossenen Oele extrahirt. Das Abgelaufene befreit man durch gelindes Erwärmen von Weingeist.

Rödiger hat eine Methode angegeben, um fette Oele zu bleichen. Zu 4 Pfd. Leinöl oder Baumöl setzt man eine Unze chromsaures Kali, in 9 Unzen Wasser gelöst, und 4 Unzen Salzsäure, schüttelt anhaltend und lässt das Gemenge einige Wochen stehen, wonach sich das Oel farblos absondert

Die flüchtigen Oele kommen theils fertig gebildet in der Natur vor, theils sind sie Producte der Kunst. So erhält man bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe flüchtige Oele; andere entstehen bei der Gährung, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf organische Substanzen u. s. w. Hier müssen wir uns auf die Betrachtung der natürlich vorkommenden flüchtigen Oele beschränken. Diese sind besonders im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet, im Thierreiche sind sie weniger häufig. Ihre Gegenwart verräth sich meistens durch einen starken Geruch, der die Folge einer beständigen Verdunstung ist. Ihr Vorkommen beschränkt sich nicht etwa auf bestimmte Pflanzentheile, als Blätter oder Blüthen, sondern man findet sie auch in Wurzeln, Rinden und Früchten, selbst im Holzkörper. Während aber bei der einen Pflanze alle diese Organe von flüchtigem Oele durchdrungen sind, ist es bei einer anderen vorzugsweise in einem derselben angehäuft. Zuweilen kommt es vor, dass dieselbe Pflanze in verschiedenen Theilen auch verschiedene flüchtige Oele enthält, wie z. B. der Pomeranzenbaum, wo das Oel der Früchte ein anderes ist, als das der Blumen und dieses wieder ein anderes als das der Blätter.

Was die Zusammensetzung der flüchtigen Oele betrifft, so ist dieselbe nicht so gleichartig wie die der fetten Oele, und in Folge dessen bieten sie auch keine so allgemein geltende Reaction dar, wie wir sie bei diesen in dem Verseifungsprocesse haben. In der Hinsicht stimmen sie mit denselben überein, dass sie gewöhnlich Gemenge von verschiedenen Verbindungen sind, welche sich durch ihre Zusammensetzung, durch Siede- und Erstarrungs-Punkt von einander unterscheiden und

entweder durch eine fractionirte Destillation oder durch Erkältung von einander getrennt werden können. Setzt man flüchtige Oele der Kälte aus, so erstarrt häufig ein Theil, während der andere flüssig bleibt. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann man den festen Antheil von dem flüssigen befreien und diesen dann aus dem Papier durch Destillation mit Wasser wieder gewinnen. Die starre Verbindung hat man, entsprechend dem Stearin der fetten Oele, Stearopten, den flüssigen, entsprechend dem Olein oder Elain, Eläopten genannt. Einige gebrauchen für das Stearopten auch den Namen Camphor, da dieser aber einer besondern, von Alters her so benannten Verbindung zukommt, so ist eine solche Bezeichnung nicht zweckmäfsig. Hierbei ist nun gleich zu erwähnen, dass manche flüchtige Oele bei längerer Aufbewahrung in Folge einer eigenthümlichen, noch nicht gehörig erforschten Veränderung zuweilen eine starre Substanz absetzen, die jedoch nicht zu den Stearoptenen zu zählen ist, da ihr meistens die Flüchtigkeit abgeht.

Als organische Verbindungen enthalten die flüchtigen Oele sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff als entferntere Bestandtheile, zu denen sich bei den meisten auch noch Sauerstoff gesellt, einige wenige enthalten auch Schwefel, andere Stickstoff. Unter den sauerstofffreien Oelen sind viele von gleicher procentischer Zusammensetzung, z. B. Terpentinöl, Wachholderbeer-, Sevenbaum-, Copaiva- Citronenöl u. a. Auch bei den sauerstoffhaltigen kommt Isomerie vor, z. B. bei den Stearoptenen des Anis-, Fenchel- und Sternanis-Oels.

Die Darstellung der meisten flüchtigen Oele beruht auf ihrer Flüchtigkeit und geschieht durch Destillation. Man übergiefst nämlich die zerkleinerte und gewöhnlich getrocknete Pflanzensubstanz in einem Destillationsapparate mit Wasser und bringt dieses zum Sieden. Das flüchtige Oel derselben geht alsdann mit den Wasserdämpfen über, verdichtet sich mit diesen im Kühlapparate und scheidet sich, je nach dem specif. Gewicht, entweder auf der Oberfläche oder unter dem Wasser in einer besondern Schicht ab. Hierbei ist es zweckmäfsig, die Destillirblase mehr hoch als weit zu nehmen, weil dadurch die Wasserdämpfe gezwungen werden, sich reichlicher mit flüchtigem Oele zu beladen. Auch hat man auf ein richtiges Verhältniss zwischen der zu behandelnden Substanz und dem Wasser zu achten. Ist zu wenig von letzterem vorhanden, so findet ein Anbrennen der Masse statt, und es tritt theilweise eine trokene Destillation ein, welche das Oel verändert; ist zu viel Wasser da, so wird unnützer Weise Feuermaterial verbraucht und man muss sich auf geringe Ausbeute gefasst machen, weil dann von dem Oele in dem übergegangenen Wasser mehr aufgelöst bleibt. Da die flüchtigen Oele einen höheren Siedepunkt haben als Wasser, so setzt man letzterem bei der Destillation zuweilen Kochsalz zu, um seinen Siedepunkt zu erhöhen. Indess ist hiervon kein grofser Vortheil zu erwarten, weil, nach Rudberg, das Wasser durch Zusatz von Salz allerdings einen höheren Siedepunkt annimmt, die Dämpfe desselben aber keineswegs eine höhere Temperatur erlangen.

Manche vegetabilishe Substanzen, besonders frische, welche viel Firniss enthalten, blähen sich beim Kochen mit Wasser stark auf und gehen leicht mit über. Man muss daher einestheils für hinreichende Genauigkeit des Apparats Sorge tragen und anderentheils bei beginnender Destillation das Feuer mäfsigen, damit die steigende Masse wieder zusammensinkt. Der Beginn der Destillation giebt sich durch das eigen-

thümliche Singen des Wassers kund und durch einen starken Geruch nach flüchtigem Oel.

Um das Anbrennen der zu destillirenden Substanz am Boden und an den Seitenwänden der Blase auch bei geringeren Mengen von Wasser zu verhüten, legt man jene auch wohl auf ein Sieb, welches in die Blase hineinpasst, ohne die Oberfläche des Wassers zu berühren, und lässt die Dämpfe desselben hindurchstreichen. Oder man bedient sich, wo gröfsere Quantitäten zu verarbeiten sind, eines aufser der Blase befindlichen, cylindrischen Bottichs von Holz, über dessen Boden sich einige Zoll hoch ein zweiter durchlöcherter befindet. Oben kann derselbe mit einem Deckel luftdicht verschlossen werden, von welchem ein Rohr in den Kühlapparat führt. Der ganze Raum, vom Siebbade bis zum Deckel wird mit der zu destillirenden Substanz gefüllt, welche man ziemlich fest eindrücken kann, alsdann leitet man unterhalb des Siebes aus der Blase oder einem Dampfkessel Dämpfe ein, welche die Masse allmälig durchdringen und mit Oel beladen durch das Rohr im Deckel in den Kühlapparat streichen.

Diese Art der Destillation ist nicht allein wegen der Unmöglichkeit des Anbrennens vortheilhaft, sondern auch deshalb, weil der Apparat, trotz dem dass darin grofse Quantitäten verarbeitet werden können, viel weniger kostspielig ist als ein entsprechender metallener Apparat. Ueberdies lässt sich die an Oel erschöpfte Substanz leichter aus dem Bottich herausbringen, wie aus einer mit engem Halse versehenen Blase; auch geht die Operation nach Einbringung neuer Substanz mit kürzerer Unterbrechung vor sich, wie bei einem gewöhnlichen Destillationsapparate, in welchem nach Ausleerung des Inhalts das frische Wasser immer erst wieder zum Sieden gebracht werden muss. Dagegen ist es möglich, dass man bei dieser Dampfdestillation eine etwas geringere Ausbeute erhält, indem nicht selten der Dampf an verschiedenen Stellen durch die Substanz hindurchgeht, ohne gehörig mit Oel imprägnirt zu seyn, oder indem sich diese so fest zusammenballt, dass sie hier und da im Inneren gar nicht mit Wasserdampf in Berührung kommt. Bei harten Substanzen, welche von Wasserdämpfen nicht leicht durchdrungen werden, als Rinden, Hölzer und Samen, scheint die Destillation mit Eintauchung der Substanz in das siedende Wasser vortheilhafter zu seyn.

Das über ölhaltige Substanzen abdestillirte Wasser ist gewöhnlich milchich oder trübe von Oeltheilchen, die darin suspendirt sind. Zuweilen sind diese in so geringer Menge vorhanden, dass sie entweder im Wasser ganz gelöst bleiben, oder sich nicht gehörig davon absondern. Alsdann muss man das Wasser mit frischer Substanz nochmals destilliren, bis eine Sonderung stattfindet. Einige Körper, z. B. Gewürznelken, müssen 4 — 6mal mit neuem Wasser destillirt werden, ehe sie aufhören Oel zu liefern, andere hingegen, z. B. das Kraut verschiedener Labiaten, sind schon nach kurze Zeit fortgesetzter Destillation völlig erschöpft. Je schwieriger eine Substanz von Wasser durchweicht wird, desto nöthiger ist es, sie vor der Destillation gehörig zu zerkleinern.

Man hat beobachtet, dass manche Pflanzen getrocknet mehr Oel liefern, als eine entsprechende Menge derselben im frischen Zustande. Wahrscheinlich kommt dies daher, dass das Oel beim Trocknen sich in der Pflanze theilweise oxydirt und dadurch in Wasser schwerer löslich wird. Frische Pflanzen, mit kaltem lufthaltigen Wasser übergossen und dann destillirt, geben mehr Oel, als wenn man sie gleich mit heifsem

Wasser der Destillation unterwerfen würde. Dies hat wahrscheinlich denselben Grund wie die oben erwähnte Erfahrung.

Manche stark riechende Pflanzentheile, z. B. die Blüthen von *Reseda odorata*, *Viola odorata*, *Lilium candidum*, *Tilia Europaea*, *Narcissus Tazetta* u. a., geben selbst bei wiederholter Cohobation mit Wasser kein flüchtiges Oel, entweder weil es in zu geringer Menge darin enthalten, oder weil es in Wasser zu löslich ist, oder endlich auch, weil es sich schon während der Destillation zersetzt und seine Flüchtigkeit einbüfst. Schichtet man solche Pflanzen mit Baumwolle, die mit reinem Olivenöle getränkt ist, so geht das wohlriechende Oel in dieses über, und kann durch Destillation der Baumwolle mit Wasser gewonnen werden. Gewöhnlich wird aber diese Destilation nicht vorgenommen, weil man meistens das fette Oel, so wie es ist, als Parfüm verwendet. Nach Robiquet kann man auch solche wohlriechende Blüthen im Verdrängungsapparate mit Aether ausziehen und von der durchgelaufenen Flüssigkeit den Aether verdunsten lassen. Aus Jonquillen erhielt er so einen in warzigen Krystallgruppen angeschossenen Rückstand und eine Mutterlauge, welche stark nach den Blumen roch.

Einige Gummiharze, namentlich die Myrrhe, geben ihren Gehalt an ätherischem Oel bei der directen Destillation mit Wasser nur unvollständig ab. Man thut daher besser, sie wiederholt mit kaltem Alkohol auszuziehen, und von dem Auszuge den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen, bis ein terpentinartiger Rückstand da ist, aus welchem nun, wenn er mit Wasser der Destillation unterworfen wird, das flüchtige Oel leicht erhalten werden kann.

Einige flüchtige Oele werden durch Pressen gewonnen. Dies geschieht namentlich mit den ölreichen Schalen der Citronen und Pomeranzen. Zum Auffangen der durch Destillation bereiteten flüchtigen Oele, welche leichter sind als Wasser, bedient man sich meistens einer sogenannten Florentiner Flasche (s. d. Art. Bd. III, S. 159). Diese ist ein conisch aufsteigendes Gefäfs von Glas, in dessen obere Oeffnung das Kühlrohr mündet. Etwas über dem Boden desselben ist ein Sförmiges Rohr angebracht, welches beinahe die ganze Höhe der Flasche erreicht. Durch dieses Rohr läuft das übergegangene Wasser ab, während sich das leichtere Oel bei fortdauernder Destillation auf der Oberfläche des Wassers im Inneren der Flasche ansammelt. Ist die Operation beendigt, so verstopft man das Abflussrohr mit einem Kork und entfernt die Flasche von dem Kühlapparate. Es ist zweckmäfsig, dieselbe gleich anfangs mit Wasser gefüllt vor den Apparat zu bringen, weil dadurch das übergehende Oel gehindert wird, eine grofse Glasfläche zu berühren, an welcher häufig etwas hängen bleibt, was nachher nicht an die Oberfläche kommt.

Zum Sammeln geringer Mengen von ätherischem Oele, wie man sie etwa bei der Bereitung der sogenannten destillirten Wässer erhält, benutzt man mit Vortheil eine weite, unten zugeschmolzene oder verkorkte Glasröhre, in welche mittelst eines weichen Korkstückchens eine engere eingeklemmt ist, die unten offen und in eine Spitze ausgezogen seyn muss und fast bis auf den Boden der weiten Röhre reicht. Diese hat an der Mündung oben seitwärts einen Ausschnitt. Beide Röhren stellt man in ein Gefäfs mit weiter Oeffnung unter das Kühlrohr und lässt das Destillat mittelst eines Trichters in die engere Röhre fallen. Das Wasser, als schwerere Flüssigkeit, geht durch die untere Oeffnung derselben in die weitere Röhre und steigt in derselben, bis es bei fort-

gesetzter Destillation an dem seitlichen Ausschnitte zum Abflusse in das gröfsere Gefäfs kommt. Das flüchtige Oel sammelt sich im Inneren der engeren Röhre auf der darin befindlichen Wassersäule. Ist die Operation beendigt, so macht man die enge Röhre los und nimmt sie aus der weiten heraus, indem man das Herausfliessen der darin befindlichen Flüssigkeit durch Verschliefsung der oberen Oeffnung mit dem Finger verhindert. Durch vorsichtiges Lüften des Fingers lässt man das unter dem Oele befindliche Wasser ablaufen und hat damit jenes für sich.

Flüchtige Oele, die schwerer sind als Wasser, können natürlich nicht in solchen Apparaten aufgefangen werden. Man setzt nach einander mehrere Vorlagen vor, so lange man eine Absonderung von Oel auf dem Boden derselben wahrnimmt. Es ist zweckmäfsig, diese Gefäfse hoch und enge zu nehmen.

Die Absonderung der leichten flüchtigen Oele von dem Wasser geschieht bei gröfseren Quantitäten der ersteren mittels eines Saughebers, womit man sie von der Oberfläche des Wassers abnimmt. Auch taucht man wohl das eine Ende eines Dochtes in das Oel, während das andere in ein kleines, oben an der Florentiner Flasche befestigtes Gefäfs hineinhängt. Durch Capillarität steigt das Oel in das letztere über. Was im Dochte hängen bleibt, wird mit den Fingern ausgepresst oder bei einer späteren Bereitung mit demselben in die Blase geworfen. Endlich kann man sich zur Absonderung des Oels auch eines Scheidetrichters bedienen. Man hat dieselben von verschiedener Gestalt. Der eine hat die Form eines gewöhnlichen Trichters, in dessen Röhre ein gläserner Hahn angebracht ist. Der obere Rand ist matt geschliffen. Mit einer gleichfalls matt geschliffenen Platte kann der Trichter verschlossen werden. Man bringt Wasser und Oel in den Trichter, bedeckt denselben so lange, bis sich das letztere obenauf gelagert, mit der Platte und lässt das Wasser durch die Oeffnung das Hahns langsam abfliefsen, indem man zugleich die Platte vorsichtig lüftet. Der andere Scheidetrichter hat die Gestalt einer Kugel, die unten in eine Röhre mit feiner Oeffnung ausläuft, während oben eine weitere, jedoch mit dem Finger verschliefsbare Oeffnung vorhanden ist. In dieser Kugel lässt man Oel und Wasser sich erst lagern, indem man die Oeffnungen verschlossen hält, dann zieht man den Finger unten weg und lüftet oben ein wenig, bis das Wasser unter dem Oele abgeflossen ist.

Dass diese Trichter auch bei den schweren flüchtigen Oelen Anwendung finden, versteht sich von selbst.

Gewöhnlich gehen mit dem flüchtigen Oele bei der Destillation auch noch mehr oder weniger schleimige Substanzen über, welche sich unter dem Oele sammeln und von demselben immer etwas einhüllen. Um keinen Verlust zu erleiden, sondert man das klare Oel so viel wie möglich ab und schüttet den Schaum in einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter. Wenn diese gehörig abgetropft ist, so wirft man sie entweder in den Destillirapparat zurück, oder man presst sie mit den Fingern über einem Papierfilter aus. Die Unreinigkeiten bleiben gröfstentheils in der Baumwolle hängen.

Die flüchtigen Oele haben eine sehr verschiedene Farbe. Viele sind im vollkommen reinen Zustande farblos, andere sind gelb, roth oder braun, sehr wenige sind grün oder blau. Sie besitzen ohne Ausnahme einen starken Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Gleich nach der Destillation pflegen sie einen Nebengeruch zu haben, der sich

aber mit der Zeit verliert. Ihr Geschmack ist brennend, scharf, gewürzhaft, einige erregen ein Gefühl von Kälte auf der Zunge. Sie sind nicht geschmeidig anzufühlen wie die fetten Oele, sondern machen eher die Haut spröde nnd rauh. Es ist schon bei der Darstellung der flüchtigen Oele erwähnt, dass ihr specif. Gewicht variirt. Es fällt zwischen 0,847 und 1,096. Die meisten sind leichter als Wasser. Ihr Siedepunkt ist höher als der des Wassers und liegt etwa bei + 160°, bei einigen noch höher. Bei sehr vorsichtiger Erhitzung lassen sie sich gröfstentheils ohne Zersetzung destilliren, gewöhnlich aber geht ein Theil mit den gasförmigen Producten von der Zersetzung eines anderen gemengt über. In der Regel bemerkt man bei der Destillation der flüchtigen Oele eine Steigerung des Siedepunktes, woraus hervorgeht, dass sie, wie schon erwähnt, nicht einfache organische Verbindungen, sondern gleich den fetten Oelen Gemenge von mehreren sind, welche auf diese Weise wenigstens annähernd von einander getrennt werden können. Mischt man sie mit Thon oder Sand und erhitzt alsdann, so findet eine weitergehende Zersetzung statt. — Leitet man die Dämpfe flüchtiger Oele durch glühende Röhren, so entstehen brennbare Gase unter Absatz von poröser, glänzender Kohle. Mit Wasser lassen sie sich unverändert destilliren, wie dies schon aus der Art ihrer Darstellung hervorgeht. Beim Erhitzen an der Luft entzünden sie sich und brennen mit heller, stark rufsender Flamme. Lässt man den Dampf flüchtiger Oele unter stärkerem Drucke aus einer feinen Spitze ausströmen, so entzündet er sich erst in einiger Entfernung von derselben, nachdem er sich gehörig mit Luft gemengt hat, und brennt dann mit klarer, nicht mehr rufsender Flamme. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist sehr ungleich: einige werden bei 0° fest, andere bedürfen dazu einer niedrigeren Temperatur, noch andere behaupten den starren Zustand selbst bei mehreren Graden über 0°. Gewöhnlich wird in der Kälte nur ein Theil derselben fest (Stearopten), der andere bleibt flüssig (Eläopten), wie dies schon oben erörtert ist.

Die flüchtigen Oele erleiden durch den Sauerstoff der Luft eine allmälig fortschreitende Veränderung, die sich dadurch verräth, dass sie dunkler und dickflüssiger werden, an Geruch verlieren und endlich ganz in Harze übergehen. Die Absorption des Sauerstoffs beginnt gleich nach der Darstellung, ist anfangs stärker, später nimmt sie ab. Das Licht scheint sie zu begünstigen. Dabei wird Kohlensäure gebildet, doch nicht in einem der Quantität des aufgenommenen Sauerstoffs entsprechenden Maafse, in geringerem Grade entwickelt sich auch Wasserstoff. Die folgende, von Saussure entworfene Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Veränderung.

Namen des Oels.	Quantität.		Zeit der Absorption		Entw. Kohls. inC.-Ctm.	Entw. Wasserstoff in C.-Ctm.	Aufgenommener Sauerstoff in C.-Ctm.
	in C.-Ctm.	in Grmm.	Jahr.	Monate.			
Lavendelöl .	3,725	3,26	2	10	32,6	6,9	443,5
Citronöl . . .	3,725	3,19	3	6	61,9	10,8	534,5
Terpentinöl .	3,725	3,208	3	6	20,5	20,5	475,0

Aufser Kohlensäure entstehen bei der Oxydation mancher Oele noch andere Säuren, als Zimmtsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Diese Veränderung der flüchtigen Oele geht besonders rasch vor sich, wenn sie, in Wasser gelöst oder vertheilt, mit Sauerstoffgas behandelt werden, oder wenn man sie in dünnen Schichten der Luft aussetzt. Will man sie möglichst unverändert erhalten, so müssen sie in nicht zu grofsen, ganz gefüllten und mit gut eingeriebenen Stöpseln versehenen Gläsern an dunkeln, kühlen Orten aufbewahrt werden.

Eine ähnliche Veränderung wie durch Sauerstoff erleiden die flüchtigen Oele durch Stickstoffoxydgas, welches, nach Priestley, in grofser Menge davon absorbirt wird. Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Mennige, Kupferoxyd u. a., werden beim Erhitzen mit flüchtigen Oelen zersetzt, indem sie ihren Sauerstoff an dieselben abtreten und Harze bilden. Kupferoxyd löst sich ausserdem bei gewöhnlicher Temperatur in vielen flüchtigen Oelen mit grüner Farbe auf und wird davon in verschlossenen Gefäfsen erst allmälig zu Kupferoxydul reducirt, welches sich mit rother Farbe abscheidet.

Chlorgas wird von den flüchtigen Oelen absorbirt und verursacht die Bildung von Salzsäure und Harz, welche mit einander in Verbindung zu treten scheinen. Eine Auflösung von flüchtigem Oel in Wasser, mit Chlorwasser versetzt, scheidet alsbald Harz ab. Aehnliche Wirkungen bringt das Brom hervor.

Zum Jod zeigen die flüchtigen Oele eine grofse Verwandtschaft. Viele derselben, u. a. Terpentinöl, Lavendel-, Wachholder-, Sevenbaum-, Citron- und Rosmarin-Oel, wenn sie frisch sind, verpuffen damit, jedoch ohne Lichterscheinung; andere, als Zimmt-, Sassefras-, Nelken-, Rauten-, Rainfarn-, Fenchel-, Kümmel-, Pfeffermünz- und Krausemünz-Oel lösen das Jod ohne Erhitzung auf, bekommen aber die Eigenschaft zu explodiren durch einen Zusatz von Terpentin- oder Lavendel-Oel. Nach Winkler bildet das Jod aus den Oelen Harze, welche in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich sind und durch Kali von einem Gehalt an Jod oder Jodwasserstoffsäure befreit werden können.

Die flüchtigen Oele sind im geringen Grade in Wasser löslich, welches deren Geruch und Geschmack annimmt. Man erhält solche Auflösungen in gesättigtem Zustande bei der Darstellung derselben, wo sie öfters von darin suspendirten Oeltröpfchen trübe sind. Durch Sättigung des Wassers mit Kochsalz lassen sich die Oele ausscheiden, durch Schütteln desselben mit fettem Oel oder Aether werden sie von diesen aufgenommen. Die sogenannten destillirten Wässer der Apotheken sind gleichfalls solche Auflösungen. Man prüft sie auf ihren Gehalt an ätherischem Oel, indem man eine halbe Unze mit etwas Stärkekleister mischt, und dann unter Schütteln so lange eine Lösung von 1 Thl. Jod in 500 Thln. Weingeist hinzufügt, bis eine Bläuung des Stärkekleisters eintritt. Jedoch ist zu beachten, dass die verschiedenen flüchtigen Oele einer ungleichen Menge von Jod ihre bläuende Eigenschaft benehmen und dass daher diese Prüfung nur zur Vergleichung verschiedener Proben einer und derselben Art destillirten Wassers dienen kann.

In Alkohol sind die flüchtigen Oele um so löslicher, je wasserfreier derselbe ist. Aufserdem scheint die Löslichkeit mit dem Sauerstoffgehalte der Oele zuzunehmen. Die Lösung wird durch Wasser

getrübt. Die unter dem Namen *Eau de Cologne, Eau de lavande*, *Eau de mille fleurs* bekannten Parfümerien sind Auflösungen verschiedener wohlriechender Oele in Spiritus. Das sogenannte *Eau de Luce*, *Aqua Luciae*, ist eine Auflösung von 1 Thl. Bernsteinöl in 24 Thln. Alkohol, versetzt mit 96 Thln. Aetzammoniakflüssigkeit.

In Aether sind die flüchtigen Oele gleichfalls löslich, mit fetten Oelen, Schwefelwasserstoff, Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorkohlenstoff und Chlorarsenik lassen sie sich mischen.

In der Wärme lösen die flüchtigen Oele etwas Schwefel auf, wovon sich ein Theil beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet. Bei längerem Kochen bilden sie damit unter Gasentwickelung eine braune, schmierige, übelriechende Masse. Auch Phosphor wird in der Wärme von den flüchtigen Oelen in geringer Menge aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln.

Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich mit flüchtigen Oelen unter Wärmeentwickelung zu einer braunen, dicklichen Flüssigkeit, aus welcher Wasser eine braune saure Verbindung abscheidet. Diese ist in Alkohol und Alkali, im geringen Grade auch in einer grofsen Menge Wasser löslich. Beim Erhitzen der Säure mit dem Oel entwickelt sich schweflige Säure.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf viele flüchtige Oele sehr heftig ein, selbst bis zur Entzündung. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wird diese Reaction auch bei solchen Oelen eingeleitet, die sich sonst nicht entzünden. Verdünnte Salpetersäure scheidet aus den meisten Oelen gelbe, harzartige Stoffe ab, bei längerem Kochen pflegt Oxalsäure gebildet zu werden, zuweilen entstehen aber auch besondere Säuren, z. B. Anissäure aus dem Anisöl.

Chlorwasserstoffsäure wird unter Wärmeentwickelung von vielen flüchtigen Oelen reichlich absorbirt. Sie werden dabei braun und dicklich, Terpentinöl giebt damit eine starre Verbindung. Chlor lässt sich in den Flüssigkeiten durch salpetersaures Silber nicht nachweisen. Auch Fluorkieselgas wird mit Erhöhung der Temperatur, aber ohne Verdickung der Oele, stark absorbirt, imgleichen schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, in geringerem Grade Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoffoxydul und Cyangas. Cyanwasserstoffsäure zeigt eine grofse Verwandtschaft zu den flüchtigen Oelen. Sie nehmen dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser auf, und in dieser Auflösung hält sich die Blausäure, nach Ittner, lange unzersetzt. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Camphorsäure, Korksäure und die fetten Säuren verbinden sich gleichfalls mit den flüchtigen Oelen.

Mit Basen verbinden sich letztere nicht. Sie bilden keine Seifen, wie die fetten Oele. Nur einige wenige, Nelkenöl und Baldrianöl, vereinigen sich theilweise mit ätzenden Alkalien, indem sie eine Säure an diese abtreten, während eine andere, nicht saure Verbindung abdestillirt werden kann. Der sogenannte *Sapo Starkeganus* ist nichts anderes als eine Verbindung von Natron mit Harz, welche man auf die Weise erhält, das frisch geschmolzenes Natronhydrat unter Zusatz von kleinen Mengen Terpentinöl mit Terpentin zusammengerieben wird, bis die Masse die Consistenz von Seife hat. Diese löst man hierauf in Alkohol und destillirt denselben wieder ab.

Ammoniakgas wird von flüchtigen Oelen bis zum 6 — 8fachen

ihres Volums absorbirt, Lavendel-, Nelken- und Piment-Oel absorbiren es reichlicher.

Auf Salze haben die flüchtigen Oele im Allgemeinen wenig Wirkung. Von salpetersaurem Quecksilberoxyd werden sie verharzt, indem das Oxyd sich zu Oxydul reducirt. Quecksilberchlorid giebt mit flüchtigen Oelen eine so schwere Lösung, dass sie in einer gesättigten Lösung des Salzes in Wasser niedersinkt. Durch Wasser kann die Verbindung wieder aufgehoben werden; das Oel scheidet sich so dünnflüssig wieder ab, als es vorher war. Zuweilen wird etwas Quecksilberchlorür gebildet. Mit Zinnchlorid und Antimonchlorid findet eine heftige Einwirkung statt, wobei zuweilen Metall reducirt wird.

Die sogenannten Oelzucker (*Elaeosacchara*) der Apotheken sind Mischungen von Zucker mit flüchtigen Oelen, im Verhältniss von einem Tropfen zu einem Scrupel Zucker.

Die flüchtigen Oele sind mancherlei Verfälschungen ausgesetzt und zwar:

a) mit fetten Oelen. In diesem Falle geben sie auf Papier einen bleibenden Fleck und hinterlassen das fette Oel bei der Destillation mit Wasser als Rückstand, den man auf seine Verseifbarkeit prüfen kann. Da die fetten Oele in 80procentigem Weingeist weit schwerer löslich sind, als die flüchtigen, so bleiben sie, wenn sie diesen beigemischt sind, bei der Behandlung mit Weingeist gröſstentheils ungelöst.

b) Mit Harzen. Bei solcher Verfälschung hinterlassen die flüchtigen Oele einen mehr oder weniger festen Rückstand. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass manche flüchtige Oele an sich durch Veränderung harzartig geworden sind.

c) Mit Weingeist. Ist viel davon beigemischt, so bemerkt man beim Schütteln des Oels mit Wasser in einer calibrirten Röhre eine Volumabnahme desselben. Bei der Destillation mit Wasser geht der Weingeist zuerst über und lässt sich an seinen Eigenschaften erkennen. Nach Béral oxydirt sich Kalium in einem weingeisthaltigen Oele um so schneller, je mehr Weingeist vorhanden ist. Man gieſst 12 Tropfen des Oels in ein vollkommen trockenes Uhrglas und fügt ein Stückchen Kalium von der Gröſse eines Stecknadelknopfes hinzu. Erhält sich dasselbe 12 — 15 Minuten unverändert, so ist entweder gar kein Weingeist vorhanden, oder doch nicht über 4 Procent, verschwindet dasselbe in weniger als einer Minute, so enthält das Oel 25 Procent oder noch mehr Alkohol. Nach Brandes kann man einen Weingeistgehalt durch die Veränderung entdecken, welche Chlorcalcium in einem solchen Oel erleidet. Man erhitzt eine calibrirte Röhre, zu zwei Drittel mit Oel gefüllt, 5 Minuten lang mit Chlorcalcium im Wasserbade. Bei wenig Weingeist zeigt sich das Salz zusammengebacken und efflorescirt, bei mehr Weingeist zerflieſst es mit diesem zu einer Schicht unter dem Oel. Ein Gemisch von 480 Gramme Citronöl mit 15 Gramme Weingeist verwandelt 3 Gran Chlorcalcium in eine Flüssigkeit. Ferner giebt ein unverfälschtes Oel, mit seinem gleichen Volum Baumöl geschüttelt, eine klare Flüssigkeit, ein weingeisthaltiges aber trübt sich unter Ausscheidung von Weingeist. Nach Overdieck kann man Weingeist in flüchtigen Oelen entdecken, indem man dieselben in flachen Schälchen mit Platinmohr unter eine Glasglocke bringt. Der Weingeist verdunstet zuerst und oxydirt sich im Platinmohr zu Essigsäure, die am Geruch und anderen Reactionen erkennbar ist.

d) Theure Oele mit wohlfeilen, namentlich mit Terpentinöl. Eine solche Verfälschung giebt sich durch den Geruch zu erkennen, besonders beim Reiben in der Hand, beim Anzünden und Ausblasen der Flamme, oder beim Schwingen eines mit dem Oele befeuchteten Tuches in der Luft. Aufserdem entdeckt man das Terpentinöl beim Schütteln mit dem 3 — 4fachen Volum des Oels von Spiritus, von 0,84 specif. Gewicht, worin jenes gröfstentheils ungelöst bleibt. Ferner mischt sich Terpentinöl viel leichter mit fetten Oelen, als z. B. Majoran-, Lavendel-, Salvei-, Pfeffermünz- und Wermuth-Oel; schüttelt man daher 3 Gramme des verdächtigen Oels und ebenso viel Mohnöl und das Gemisch bleibt klar, so ist Terpentinöl vorhanden, wird es trübe, so ist es rein. Endlich lässt sich, nach Tuchen, auch das Jod zur Entdeckung von Terpentinöl anwenden, da es mit demselben verpufft und diese Eigenschaft auch solchen Oelen mittheilt, welche sonst diese Reaction nicht zeigen. Schwere Oele zu leichten gemischt, kann man durch Schütteln mit Wasser entdecken, indem sich jene allmälig unter, diese über dem Wasser lagern. Doch ist es zuweilen der Fall, dass man auf diese Weise aus unverfälschtem Oele kleine Mengen abscheiden kann, die schwerer oder leichter sind als das Ganze.

In der folgenden Tabelle ist die Ausbeute an flüchtigem Oel von 10 Pfund der in der ersten Columne genannten Vegetabilien angegeben. Man sieht daraus, dass dieselbe sehr variabel ist, was zum Theil von dem Alter der Substanz herrührt, zum Theil von den Verhältnissen der Cultur und des Klimas, unter welchen die Pflanzen gewachsen sind, endlich auch wohl von der Art der Darstellung.

Anissamen	$4\frac{3}{8}$	Unzen.
Baldrianwurzel	$1\frac{1}{4}$ — $2\frac{11}{12}$	»
Calmuswurzel	$1\frac{3}{7}$ — $1\frac{3}{4}$	»
Cascarillrinde	$\frac{3}{16}$ — $1\frac{1}{4}$	»
Coriander	$\frac{15}{16}$	»
Dillsamen	$4\frac{1}{4}$	»
Fenchel	$4\frac{1}{6}$ — $8\frac{1}{3}$	»
Krausemünze	$2\frac{3}{8}$	»
Kümmel	$4\frac{2}{3}$ — 7	»
» römischer	$3\frac{1}{4}$ — $5\frac{3}{4}$	»
Lorbeeren	$\frac{10}{24}$	»
Macis	$12\frac{1}{2}$	»
Majoran	$1\frac{3}{8}$	»
Muscatnuss	$10\frac{5}{6}$	»
Melisse, stänglig	$\frac{1}{32}$	»
Nelken	$12\frac{1}{2}$ —38	»
Petersiliensamen	$3\frac{3}{4}$	»
Pfeffermünze	$3\frac{1}{8}$	»
Pomeranzenschale	$\frac{5}{8}$	»
Quendel, halb trocken	$\frac{1}{7}$	»
Raute	$\frac{10}{24}$	»
Rainfarn mit der Blume	$\frac{1}{2}$	»
Schafgarbe	$\frac{3}{16}$	»
Senf, deutscher	$\frac{3}{8}$ — $\frac{1}{2}$	»
» französischer	$\frac{5}{8}$	»
Sevenbaum	3 — 4	»

Sternanins		$2^3/_4$	Unzen.
Mexicanisches Traubenkraut	. .	$^1/_4$	»
Wachholderbeeren		$1^1/_{16}$ — $1^5/_8$	»
Wermuth, jähriger		$^7/_8$	»
Wurmsamen, Levant.		1	»
» Barbar.		$1^1/_2$	»

Wp.

Oelfirniss s. **Firniss**.

Oelfett i. e. **Olein**.

Oelgas s. **Gasbeleuchtung** Bd. III, S. 357.

Oelgas-Camphor von Faraday syn. mit **Naphtalin**.

Oelsäure, Oleinsäure, Elainsäure, Oleylsäure ist die Säure, welche mit Lipyloxyd vereinigt das Olein bildet. Sie wurde zuerst von Chevreul[1]) aus Schweine- und Menschenfett dargestellt, später von Laurent[2]), von Varrentrapp[3]) und von Bromeis[4]) untersucht, aber die reine Oelsäure lehrte erst Gottlieb[5]) kennen und fand durch seine gründliche Arbeit über das Gänsefett die Lösung jener unerklärlichen Verschiedenheiten, welche sich durch die Analysen der Chevreul'schen Oelsäure, der destillirten Oelsäure von Laurent, der Oelsäure aus Mandelöl und Ochsentalg von Varrentrapp und der Butterölsäure von Bromeis herausgestellt hatten.

Formel: $C_{36}H_{34}O_4 = HO . C_{36}H_{33}O_3$ (Gottlieb).

Die Oelsäure bereitet man sich auf folgende Weise: Nachdem die aus oleinhaltigen Fetten durch Verseifen gewonnene Oelsäure von dem gröfsten Theil der Margarin- und anderen festen fetten Säuren abgepresst worden, bindet man sie an Bleioxyd und behandelt die Bleisalze mit kaltem Aether (Gusserow), welcher ölsaures Bleioxyd aufnimmt, sehr basisch ölsaures Salz und die Verbindungen der festen fetten Säuren ungelöst lässt; hierauf wird die ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure stark geschüttelt, schnell vom Chlorblei durch Filtration getrennt, die abgeschiedene Oelsäure, nach Entfernung des Aethers durch Destillation, mit Wasser gewaschen und im Wasserbad getrocknet (Varrentrapp). Das so erlangte Product hat alle Eigenschaften der von Chevreul beschriebenen Oelsäure; aber sie ist noch nicht rein, sie enthält ihre Oxydationsproducte beigemengt und kann von diesen, nach Gottlieb, nach zweierlei Methoden befreit werden.

1) Man bindet die Säure an Baryt, indem die stark ammoniakalische Lösung derselben mit Chlorbarium gefällt wird, und kocht den gut gewaschenen Niederschlag vorsichtig mit Weingeist wiederholt aus; das Barytsalz schmilzt dabei zu einer zähen, durchsichtigen Masse, die sich allmälig löst; aus der erkaltenden Lösung scheiden sich kleine schuppige Krystalle von ölsaurem Baryt aus, der, auf's Neue aus Wein-

1) Recherches chimiques sur les corps gras.
2) Annal. de Chim. et de Phys. 1837.
3) Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 196.
4) Annal. der Chem. und Pharm. XLII, 55 — dieses Handwörterb. I, 994, Artikel: Butterölsäure.
5) Annal. der Chem. und Pharm. LVII, 38.

geist krystallisirt, rein erhalten wird, während in der Mutterlauge der braune Farbstoff und die Oxydationsproducte der rohen Oelsäure mit Baryt verbunden gelöst bleiben. Die reine Säure aber wird aus dem Barytsalz durch Zerlegen desselben mit Weinsäure und Waschen mit Wasser gewonnen.

2) Man setzt die aus dem Bleisalz abgeschiedene Oelsäure einer Temperatur von 6 — 7° unter Null aus; wenn die Oxydationsproducte nicht in zu grofser Menge vorhanden waren, so krystallisirt die reine Oelsäure und durch Pressen des Breies in kleinen Portionen zwischen kaltem Papier, Wiederholung des Erkältens und Pressens bei allmälig steigender Temperatur unter endlichem Zusatz von wenig Alkohol, um die Mutterlauge vom Papier leichter aufsaugen zu lassen, erhält man eine Säure, welche im Kohlensäurestrom getrocknet, bei 14° über Null schmilzt.

Aus Weingeist krystallisirt, bilden sich glänzend weisse lange Nadeln; aus dem geschmolzenen Zustand erstarrt eine weifse, harte, krystallinische Masse, verändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Weingeist und Aether ohne saure Reaction auf blaues Lackmuspapier, löst sich wenig in Wasser. Ueber 14° ist sie eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, welche keinen Geruch und Geschmack besitzt und gleichfalls indifferent gegen Lackmuspapier ist, an der Luft aber sich rasch oxydirt. Bei 4° über Null erstarrt sie wieder unter so bedeutender Zusammenziehung, dass der noch flüssige Theil über die Oberfläche herausgepresst wird.

Bei der trockenen Destillation wird nur ein sehr geringer Theil unverändert verflüchtigt.

Verwandlungen der Oelsäure: 1) Chlor und Brom werden in grofser Menge davon aufgenommen unter Bildung der betreffenden Wasserstoffsäuren und Chlor oder Brom haltender ölartiger Producte, die nicht untersucht sind.

2) Durch den Sauerstoff der Luft wird sie im geschmolzenen Zustand schnell verändert. Bei Darstellung der reinen Säure vermittelst des Barytsalzes wurde erwähnt, dass die Oxydationsproducte an Baryt gebunden in Weingeist gelöst bleiben; verdampft man die Lösung, so hinterbleibt eine braune, schmierige, übelriechende Masse, aus welcher stärkere Säuren ein rothbraunes, dickflüssiges, rancid riechendes und schmeckendes, stark saures Oel abscheiden. Dieser Körper färbt die rohe Oelsäure bräunlich und bewirkt die Schwärzung, welche jene durch Zusatz starker Mineralsäuren erleidet. Die noch mit reinem ölsauren Salz gemengte Barytverbindung gab 14,28 bis 15,63 Proc. Bariumoxyd und hierin liegt der Grund, dass die früheren Atomgewichtsbestimmungen der Oelsäure eine so hohe Zahl lieferten, z. B. nach Varrentrapp $C_{44} H_{40} O_5$.

Bei gewöhnlicher Temperatur soll die Oelsäure, nach Gottlieb, 2 At. Sauerstoff aufnehmen und dafür 1 At. Wasser abgeben; mit einer solchen Säure stellte er die Aetherverbindung und mehrere Salze dar, welche mit den von Varrentrapp und Bromeis untersuchten mehr oder weniger Aehnlichkeit hatten. Da sie neben reiner Oelsäure eine unbekannte Oxydationsstufe beigemengt enthalten, sind sie von geringem Interesse. Bei 100° absorbirt die Oelsäure noch schneller Sauerstoff, wird gelblich bis braun, dabei rancid und verliert die Fähigkeit, bei niederer Temperatur zu erstarren; aus den analytischen Resultaten

schliefst Gottlieb, dass sich neben Wasser auch Kohlensäure müsse gebildet haben. Bei der trockenen Destillation liefert eine hinlänglich oxydirte Oelsäure keine Fettsäure mehr; vergl. Butterölsäure Bd. I. S. 995.

Mit salpetriger Säure bildet sie die früher bei Darstellung der Elaidinsäure beobachtete, mit rother Farbe sich verseifende Substanz.

3) Die reine Oelsäure wird durch wenig salpetrige Säure fast vollständig in Elaidinsäure verwandelt; das vierfache Volumen gasförmiger Untersalpetersäure vermag in einer gewissen Zeit die Umsetzung zu vollenden. Dabei entsteht weder Kohlenoxyd noch Kohlensäure; beim Erwärmen entweicht nur eine unbedeutende Menge Stickstoff, dagegen ist die Bildung von Salpetersäure und von Ammoniak (organische Basis?) in Begleitung eines nach *Unguentum oxygenatum* riechenden Oeles deutlich nachgewiesen. In chemischer Bewegung begriffene Stoffe, wie faulender Kleber, ferner Chromsäure und andere Substanzen erzeugten keine Elaidinsäure. Die Bildung der Elaidinsäure aus Oelsäure durch schweflige Säure, die fast in allen Lehrbüchern erwähnt wird, aber nirgends Bestätigung gefunden hat, ist vielleicht nur durch beigemengte salpetrige Säure bedingt, welche aus der Salpetersäure der englischen Schwefelsäure bei der Reduction entsteht (Müller).

In der Wärme wird die Oelsäure durch eine gröfsere Quantität salpetriger Säure in einen farblosen, zähflüssigen Körper verwandelt, der in Wasser untersinkt, für sich nicht zu Elaidinsäure erstarrt, aber reine Oelsäure bis zur zwanzigfachen Menge in diese Säure überführen kann.

4) Die Oxydationsproducte der Oelsäure durch Salpetersäure sind nach verschiedenen Richtungen ausführlich untersucht worden von Laurent[1]), Bromeis[2]) und Redtenbacher[3]). Wird die Oxydation in einer Retorte vorgenommen, so finden sich nach beendeter Einwirkung der Salpetersäure im Rückstand Korksäure (Azelainsäure?), Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Oenanthsäure, Azoleinsäure; das bei der Aetherification des rückständigen Oels gewonnene Product, welches Laurent für den Aether der önanthyligen (Liebig's Oenanth-) Säure hielt, erklärt Bromeis für ein Gemenge von Azoleinäther mit Aether.

Im Destillat wies Redtenbacher sämmtliche 9 flüchtigen fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliefslich der Caprinsäure nach. Diese Körper entstehen nicht direct, sondern anfänglich bildet sich ein dickliches Oel, das, mit Wasser abgespült, nach Caprylsäure riecht, bitter schmeckt, unlöslich in Wasser ist, sich leicht in Weingeist und Aether löst, in Wasser untersinkt; es enthält die Elemente der Untersalpetersäure und verbrennt deshalb beim Erhitzen durch sich selbst; von Alkalien wird es mit blutrother Farbe gelöst; durch Kochen mit Wasser zerfällt es in flüchtige fette Säuren, indem sich gleichzeitig eine saure Lösung von Korksäure und Pimelinsäure erzeugt.

5) Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelte Arzbächer[4]) ungereinigte Oelsäure und bemerkte ein saures Destillat, welches dem Geruch nach verschieden von dem Destillat

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. 1837, October p. 154.
[2]) Annal. der Chem. und Pharm. XXXV, 86 und XXXVII, 292.
[3]) Ibidem, LIX, 42.
[4]) Annal. der Chem. und Pharm. LXXIII, 205.

des Mohn- und Ricinusöls, dem Destillat des Talgs und Rüböls ähnlich war.

6) Durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat bis zur Wasserstoffentwickelung erhielt Varrentrapp aus seiner Oelsäure eine bei 62° schmelzende Säure, Olidinsäure (Palmitinsäure) und Essigsäure, sehr wenig Oxalsäure und Kohlensäure. Nach der Formel von Gottlieb lässt sich die Bildung der Olidinsäure und Essigsäure nach folgendem Schema veranschaulichen:

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_4}_{\text{Oelsäurehydrat}} + 4HO = \underbrace{C_{32}H_{32}O_4}_{\text{Olidinsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2H.$$

7) Bei der trockenen Destillation wird in der Vorlage nur wenig unveränderte Oelsäure erhalten; hauptsächlich bildet sich Fettsäure, wodurch in einem Fettgemenge Oelsäure oder Olein zu erkennen ist (das Verhalten der oxydirten Oelsäure siehe oben), ferner die flüchtigen fetten Säuren: Essigsäure, Capryl- und Caprinsäure, vielleicht Baldrian- und Buttersäure, endlich Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure; in der Retorte bleibt etwas Kohle.

Die condensirbaren Kohlenwasserstoffe verflüchtigen sich, nach Varrentrapp, zwischen 160° — 280°, ohne Rückstand, enthalten 85,71 Proc. Kohlenstoff, 13,02 Wasserstoff, 1,27 Sauerstoff, lösen Margarinsäure und andere feste fette Säuren weniger auf, als es Olein oder Oelsäure thut, weshalb das Destillat der Fette meist einen höheren Schmelzpunkt als die Fette selbst hat. Schneider[1]) gewann aus roher Oelsäure und oleinhaltenden Fetten Kohlenwasserstoffe von ähnlicher Zusammensetzung, aber gröfserer Flüchtigkeit (72 — 175°); durch Oxydation mit fixen Alkalien, mit Chromsäure oder Salpetersäure geben sie flüchtige fette Säuren; durch letzteres Mittel wurden die fetten Säuren von der Essigsäure bis einschliefslich der Caprylsäure dargestellt. Die Salpetersäure liefert deshalb eine gröfsere Anzahl Oxydationsproducte, weil ein harzartiger Nitrokörper, ähnlich dem von Redtenbacher bei Oxydation der Oelsäure beschriebenen, dieselben vor weiterer Zersetzung schützt.

8) Oelsäure, aus der ätherischen Lösung des Bleisalzes abgeschieden, gab, mit Schwefel destillirt, eine bedeutende Menge Schwefelwasserstoff und ein stark knoblauchartig riechendes Destillat, aus welchem sich Blättchen von Margarinsäure abschieden, welches ferner ein eigenthümliches schwefelhaltiges Oel, Schwefelodmyl, aber keine Fettsäure enthielt (die Oelsäure für sich destillirt, lieferte die letztere in reichlicher Menge, während keine Margarinsäure entstand). Anderson[2]).

9) Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich die Oelsäure in der Kälte zu Oleinschwefelsäure. Beim Erhitzen erfolgt unter Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure vollständige Zersetzung.

Ml.

Oelsaure Salze. Die Salze der reinen Oelsäure sind noch wenig untersucht; die Alkaliverbindungen sind in Wasser leicht löslich; die Erd- und Metalloxydsalze schwer oder nicht löslich in Wasser, löslicher in Weingeist, zum Theil leicht löslich in Aether.

Wegen der schwach sauren Eigenschaften der Säure ist es schwie-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXX, S. 107.
[2]) Journ. für prakt. Chemie XLII, S. 4.

rig, Neutralsalze darzustellen, indem ihnen Wasser leicht Basis, Aether leicht Säure entzieht; wegen der leichten Oxydation konnten die Salze der edlen Metalle noch nicht rein erhalten werden, und die übrigen müssen im sauerstofffreien Raume getrocknet werden.

Oelsaures Aethyloxyd von Varrentrapp, aus nicht ganz reiner Oelsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt und mit Weingeist und Wasser gewaschen, ist eine ölartige Flüssigkeit, leichter als Wasser, schwerer als Weingeist, schwer löslich in Weingeist, zersetzt sich bei der Destillation.

Oelsaures Ammoniak (unrein) entsteht, nach Chevreul, durch Vermischen von Oelsäure mit Ammoniakflüssigkeit unter Wärmeentwickelung, scheidet sich gallertartig ab, löst sich in mehr Wasser, verliert beim Kochen Ammoniak, indem sich die Lösung trübt.

Oelsaurer Baryt, $BaO . C_{36}H_{33}O_3$, rein von Gottlieb (s. oben) dargestellt, erscheint, aus Weingeist umkrystallisirt, als blendend weifses, lockeres, schuppiges Pulver, das bei 100° nur wenig zusammenbackt, aber nicht schmilzt, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether.

Oelsaures Bleioxyd, $PbO . C_{36}H_{33}O_3$, rein von Gottlieb durch Vermischen einer weingeistigen etwas verdünnten und abgekühlten Lösung von ölsaurem Natron und neutralem essigsauren Bleioxyd, durch schnelles Filtriren und Auswaschen an einem kühlen Ort dargestellt, ist nach dem Trocknen im leeren Raum ein leichtes, lockeres, weifses Pulver, welches beim Erwärmen auf 80° schmilzt, eine gelbe Flüssigkeit bildet und nach dem Erkalten zu einer spröden durchscheinenden Masse erstarrt; es ist leicht löslich in Aether. Mit oxydirt ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd gemengt, kommt es in den Pflastern der Apotheken vor.

Oelsaures Kali; gemengt mit oxydirt ölsaurem und Spuren von margarinsaurem Salz wird es gewonnen, wenn die Kaliseife des Oliven- oder Mandelöls wiederholt mit vielem Wasser behandelt wird; auf diese Weise scheidet sich das Margarinsäuresalz, besonders bei wiederholter Sättigung des freien Alkali, fast vollständig aus, worauf die Lösung mit einer hinlänglichen Quantität kohlensauren Kalis ausgesalzen, und das aufschwimmende ölsaure Kali abgenommen, ausgepresst, getrocknet und mit 34 Theilen wasserfreien Alkohols vom kohlensauren Kali getrennt wird. Bei langsamem Verdampfen der alkoholischen Lösung bilden sich bisweilen Krystalle; eingetrocknet ist das Salz farblos, leicht zu pulvern, geruchlos, bitter und alkalisch schmeckend; an der Luft zieht es Feuchtigkeit an, schwillt mit mehr Wasser zu einer Gallerte an, die auf weiteren Wasserzusatz einen Seifenleim, dann eine klare Auflösung und endlich einen schleimigen Niederschlag von saurem Salz giebt. Das eben beschriebene Salz macht einen Hauptbestandtheil der Schmierseifen aus.

Oelsaures Lipyloxyd, auf synthetischem Wege noch nicht dargestellt, siehe Olein.

Oelsaures Natron gewann Gottlieb rein, indem er krystallisirte Oelsäure in absolutem Alkohol mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit kochte und schnell filtrirte, wobei der Alkoholdampf den Sauerstoff der Luft abhielt; Gottlieb benutzte die Lösung zur Darstellung anderer Salze.

Ein weniger reines Product erlangt man, nach Varrentrapp,

durch Verseifen der aus dem Bleisalz (siehe Darstellung der Oelsäure) abgeschiedenen Säure und wiederholtes Aussalzen der Seifenlösung mit Chlornatrium und kohlensaurem Natron; nach gehörigem Auspressen und vollständigem Trocknen löst man das Salz in absolutem Alkohol, aus dem es beim Erkalten gröfsten Theils auskrystallisirt. Beim Verdunsten einer weingeistigen Lösung hinterbleibt es als halbdurchsichtige, amorphe, feste Mafse. Das Salz ist farblos, geruchlos, schmeckt alkalisch, zerfliefst nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, sehr wenig in Aether, macht einen Hauptbestandtheil der gewöhnlichen Oelseifen, der Marseiller, Venetianer u. s. w. aus.

Oelsaures Silberoxyd konnte von Gottlieb aus reiner Oelsäure nicht dargestellt werden, weil das Silberoxyd sogleich reducirt wurde; als er eine weingeistige Lösung der theilweise oxydirten Oelsäure mit wenig Ammoniak und überschüssiger alkoholischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte, fiel ein saures Salz, $AgO . C_{108} H_{98} O_{14}$ (vielleicht $AgO . C_{36} H_{32} O_4 + 2 C_{36} H_{33} O_5$), in losen Flocken nieder; das Salz war leicht auszuwaschen, bildete eine weiche gelblich weifse, schmierige Masse, welche im Vacuum leicht zu trocknen war, ohne sich zu schwärzen.

Die Lösungen der ölsauren Alkalien fällen die Lösungen der Bittererde, des Kalks, der Thonerde und anderer Metalloxyde mit den diesen Metallen in den Salzen eigenthümlichen Farben; die Kupferoxydverbindung ertheilt in geringer Menge grofsen Quantitäten Oel eine lebhaftgrüne Färbung. *Ml.*

Oelschwefelsäure s. Oleinschwefelsäure.

Oelseife s. Seife.

Oelstoff s. Elain.

Oelsüfs, Oelzucker, syn. mit Glycerin s. d.

Oenanthäther s. Oenanthyligsaures Aethyloxyd.

Oenanthal[1]. Oenanthol. Oenanthaldehyd. Oenanthyloxydhydrat. Oenanthylwasserstoff von Bussy. Ein aldehydartiger als Zersetzungsproduct der Ricinölsäure 1845 von Bussy entdeckter Körper, der später von Williamson und Tilley genauer untersucht ist. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $C_{14} H_{14} O_2$; er lässt sich ansehen als das Aldehyd der Oenanthylreihe, als Oenanthyloxydhydrat $HO . C_{14} H_{13} O$ (Tilley), und hierfür spricht sein Verhalten im Allgemeinen, besonders gegen Ammoniak. Nach Williamson ist das Oenanthal wahrscheinlich $C_{28} H_{28} O_4$, und seine rationelle Formel $C_{14} H_{15} O . C_{14} H_{13} O_3$, d. i. die önanthylsaure Verbindung des Aethers der Reihe, in welcher die Oenanthylsäure die Essigsäure ver-

[1] Literatur: Bussy: Journ. de Pharm. et de chim. [3me sér.] VIII, p. 321; Annal. der Chem. u. Pharm. LX, S. 246; Journ. für prakt. Chem. XXXVII, S. 92; Pharm. Centralbl. 1846, S. 169. — Williamson: Annal. der Chem. u. Pharm. LXI, S. 38; Pharm. Centralbl. 1847, S. 297; Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1847, S. 565. — Tilley: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVII, S. 105; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 313; Pharm. Centralbl. 1848, S. 645; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847, S. 566; Philosoph. Magazin XXXIII, S. 81.

tritt, also ein Homologon des essigsauren Aethyloxyds; dann müsste jedoch der Siedepunkt dieser Verbindung wohl höher liegen.

Das Oenanthal bildet sich in geringer Menge neben Oenanthylsäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl, auf Margarinsäure oder Stearinsäure; es bildet sich hauptsächlich bei der trockenen Destillation von Ricinusöl.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Ricinusöl in einem Destillationsapparat zuletzt bis auf etwa 270° erhitzt; es sammelt sich in der Vorlage etwas wässerige Flüssigkeit und eine ölartige Substanz, die mit ihrem 5- bis 6fachen Volum Wasser nochmals destillirt wird, wobei nicht flüchtige fette Säuren zurückbleiben. Das Destillat wird nun mit Wasser geschüttelt, um das Acrolein fortzunehmen, dann mit Barytwasser zusammengebracht, um die fetten Säuren zu neutralisiren, worauf die zurückbleibende ölige Schicht getrennt und für sich destilllirt wird, und zwar wird der Theil des Destillats für sich aufgefangen, der bei 155° bis 158° übergeht (Bussy).

Oder die mit Wasser rectificirte ölige Masse wird im Wasserbade auf 100° erwärmt und dann Kohlensäure hindurchgeleitet, um alles Acrolein fortzutreiben; von dem Oel wird dann in einem Oelbade bei 155° etwa $^2/_3$ abdestillirt, dieses ist reines Oenanthal (Tilley).

Das Oenanthal ist eine farblose Flüssigkeit, sie bricht das Licht stark, hat ein specifisches Gewicht von 0,827 bei + 7°. Das Oenanthal riecht nicht unangenehm, etwas aromatisch, es schmeckt anfangs süfslich, später scharf, es löst sich wenig in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; im wasserfreien Zustande siedet es bei 155°; bei längerem Kochen steigt der Siedepunkt etwas, es tritt dann aber schon eine Zersetzung ein, die Flüssigkeit bräunt sich und nimmt, nach Bussy, selbst bei völligem Luftabschluss, eine saure Reaction an. Das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 4,1 gefunden, bei einer Verdichtung zu 4 Volumen berechnet es sich zu 4,0.

Mit Wasser zusammengebracht löst das Oenanthal eine geringe Menge Wasser auf, ohne sich zu trüben; die Flüssigkeit siedet dann schon unter 100°, indem Wasser mit etwas Oenanthal fortgeht. Einer Temperatur von — 5° bis 6° ausgesetzt, scheiden sich aus dem wasserhaltenden Oenanthal Krystalle von Oenanthalhydrat ab, $HO . C_{14}H_{13}O + HO$, die campherähnlich sind.

Verbindungen des Oenanthals. Wird Oenanthal mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht, so bildet sich unter Temperaturerhöhung zuerst eine weifse krystallinische Substanz, die bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniak schnell wieder weich, und zuletzt flüssig wird. Hierbei absorbirt 1 Aeq. Oenanthal 1 Aeq. Ammoniak; es bildet sich also Oenanthalammoniak, $NH_3, HO . C_{14}H_{13}O$. Die Verbindung wird durch Mischen mit viel Wasser unter Abscheidung von Oenanthal zersetzt, während das Ammoniak sich in Wasser löst (Tilley).

Wird Oenanthalammoniak in starkem Weingeist gelöst und mit schwefliger Säure gesättigt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der, aus nicht zu concentrirten Lösungen sich abscheidend, deutliche, glänzende, weifse Prismen bildet. Diese von Tilley entdeckte krystallinische Masse ist doppelt-schwefligsaures Oenanthalammoniak $(C_{14}H_{13}O . NH_3) + HO + 2SO_2$, eine analoge Verbindung wie das doppelt-schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak von Redtenbacher. Die Verbindung löst sich nur wenig in Alkohol, und beim Verdampfen der

Lösung wird ein Theil derselben zersetzt; Wasser löst die Ammoniakverbindung noch schwerer als Alkohol. Mit Wasser übergossen, zerlegen die Krystalle sich schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, es wird Oenanthal frei, und es bildet sich saures schwefligsaures Ammoniak; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren findet die Zerlegung noch leichter statt. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt sich das schwefligsaure Oenanthal-Ammoniak leicht, es schwärzt sich und verbrennt mit Flamme.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff wird das Oenanthal-Ammoniak zersetzt; es bilden sich wahrscheinlich analoge Verbindungen wie aus Aldehydammoniak; diese Verbindungen sind noch nicht weiter untersucht.

Zersetzungen des Oenanthals. 1) Durch Sauerstoff. Das Oenanthal nimmt äufserst schnell an der Luft Sauerstoff auf und zeigt dann eine saure Reaction; schon ein Umgiefsen desselben in eine andere Flasche genügt, um es sauer reagiren zu machen.

2) Durch salpetersaures Silberoxyd. Setzt man zu Oenanthal etwas Ammoniak und dann etwas salpetersaures Silberoxyd, so bildet sich ein weifser Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit überziehen sich die Gefäfswände mit einem glänzenden Silberspiegel. Ob sich hierbei Oenanthylsäure oder önanthylige Säure bildet, ist nicht untersucht.

3) Durch Salpetersäure. a) Wird Oenanthal bei 0° mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht nicht zu starker Salpetersäure geschüttelt, so wird die Masse zuerst roth, die Farbe verschwindet jedoch wieder und in der Kälte bilden sich Krystalle, oder die Masse wird weich, butterartig, und ist nach dem Auspressen und Umschmelzen in Wasser weifs, hart und brüchig. Diese feste Masse, von Bussy entdeckt, hat noch genau dieselbe Zusammensetzung wie das Oenanthal sie hatte, es ist also ein Metaldehyd desselben. Das Metönanthal, $HO . C_{14} H_{13} O$ ist eine weifse, neutrale, geruchlose Masse, es bleibt bei — 5° fest, schmilzt bei höherer Temperatur und siedet bei 230°; das Destillat wird bei niederer Temperatur wieder fest. Es löst sich nicht in Wasser; wenig in kaltem, leichter in heifsem Weingeist, beim Erkalten krystallisirt es zum Theil heraus. Längere Zeit auf + 12° erwärmt, wird es flüssig, und bleibt dann auch selbst bei — 12° noch flüssig; erst wenn es längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt war, wird es wieder fest. Das flüssig gewordene Oenanthal ist geruchlos; Kali, Natron und Ammoniak wirken nicht darauf ein.

b) Wird 1 Thl. Oenanthal mit 1 Thl. Salpetersäure und 1 Thl. Wasser gemengt und destillirt, so enthält das Destillat ein Oel vom Geruch des chinesischen Zimmtöls, es enthält ferner flüchtige fette Säuren und Oenanthylsäure, im Rückstand findet sich aufser den letzteren Säuren auch Oxalsäure (Bussy).

Lässt man reines Oenanthal tropfenweise in eine Retorte mit starker Salpetersäure fallen, so bildet sich als flüchtiges Product Nitracrol, derselbe Körper, welcher von Redtenbacher als Zersetzungsproduct bei Einwirkung von Salpetersäure auf Choloidinsäure (s. d. Art. im Supplementband) erhalten wurde, es bildet sich ferner Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure. Die Oenanthylsäure, $HO . C_{14} H_{13} O_3$, entsteht aus dem Oenanthal einfach durch Aufnahme von Sauerstoff; die Capronsäure und die Oxalsäure entstehen wahrscheinlich gleichzeitig

aus Oenanthal oder Oenanthylsäure unter weiterer Aufnahme von Sauerstoff (Tilley):

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthal.}} + 7\,O = \underbrace{C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Capronsäure.}} + \underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} + 3\,HO.$$

Concentrirte Salpetersäure zerstört bei höherer Temperatur das Oenanthal vollständig.

4) Durch Chromsäure. Lässt man einige Tropfen Oenanthal auf krystallisirte Chromsäure fallen, so entzündet es sich unter einer schwachen Explosion. Beim Erhitzen von Oenanthal mit Schwefelsäure, Wasser und saurem chromsauren Kali bildet sich Oenanthylsäure.

5) Durch Chlor. Wird Chlorgas in Oenanthal geleitet, so wird es unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure absorbirt, es bildet sich ein chlorhaltendes dickflüssiges Oel, $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$, welches nicht unangenehm, dem Kautschuk etwas ähnlich riecht, es ist schwerer als Wasser, wird aber dadurch nicht zersetzt.

6) Durch Salzsäure. Wird Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Oenanthal geleitet, so bildet sich ein dickflüssiges Gemenge, aus welchem Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abscheidet, die ähnliche Eigenschaften wie das önanthylsaure Aethyloxyd, und auch dessen Zusammensetzung hat. Williamson schliefst daraus, dass das Oenanthal die Oenanthylsäure fertig gebildet enthält, ähnlich wie, nach Smith, der Wallrath die Cetylsäure; das Oenanthal wäre dann $C_{14}H_{15}O\,.\,C_{14}H_{13}O_3$; freilich ist es noch nicht gelungen, den Körper $C_{14}H_{15}O$ oder sein Hydrat, den Alkohol der Oenanthylreihe, darzustellen; auch zeigt andererseits das Oenanthal gegen salpetersaures Silberoxyd und gegen Ammoniak ganz das Verhalten der Aldehyde, so dass es noch weiterer Beweise für die Ansicht von Williamson bedarf.

7) Durch Kali. a) Schmelzendes Kalihydrat zerlegt das Oenanthal leicht. Lässt man die Flüssigkeit tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, oder erhitzt man es vorsichtig mit Kali-Kalk, so entweicht Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaures Salz; die Zersetzung ist hier eine einfache Oxydation:

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Oenanthal.}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,C_{14}H_{13}O_3}_{\text{Oenanthylsäure.}} + 2\,H.$$

Wässerige Kalilauge zerlegt das Oenanthal nur langsam, es findet jedoch eine Einwirkung statt, wenn das Oenanthal längere Zeit mit der Kalilauge digerirt wird; dabei verschwindet nach und nach der Geruch des Oenanthals und es bildet sich ein Oel, welches reicher an Kohlenstoff ist.

Um dieses Oel reiner zu erhalten, wird (nach Tilley) 1 Theil Oenanthal mit 5 bis 6 Theilen Kalihydrat zusammengebracht; die Mischung bleibt einige Zeit in einem verschlossenen Gefäfs stehen und wird dann auf 120° erwärmt, wobei sie dickflüssig wird; sie wird sodann mit viel Wasser versetzt, wodurch sich ein Oel abscheidet, während önanthylsaures Kali sich löst; das Oel wird, um es zu reinigen, mit Wasser destillirt. Tilley, der dieses Oel entdeckte, nennt es Oenanthylwasserstoff, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14}H_{14}O$ ausgedrückt; seine Bildung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass 3 Aeq. Oenanthal ($3\,C_{14}H_{14}O_2$) zerfallen in 1 Aeq.

Oenanthylsäure ($HO . C_{14}H_{13}O_3$) und 2 Aeq. Oenanthylwasserstoff. Es ist nicht genau nachgewiesen, ob nur diese Producte entstehen, ob nicht auch Gase sich entwickeln, und ob die genannten Körper sich in den angegebenen Quantitäten bilden. Auch über die Constitution dieses Körpers, die näher untersucht zu werden verdient, so wie über sein Atomgewicht ist noch nichts bekannt; hat er die angegebene Zusammensetzung, so ist er vielleicht $C_{28}H_{28}O_2$. Die Analysen stimmen genau mit der angegebenen Formel, sonst könnte dieser Körper vielleicht das von Williamson im Oenanthal angenommene Oxyd, $C_{14}H_{15}O$, der Oenanthyl-Aether seyn, oder es könnte das Oenanthyloxyd seyn, $C_{14}H_{13}O$; hierüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Dieser sogenannte Oenanthylwasserstoff riecht schwach nach Citronen, er ist flüssig und farblos, mit Wasser destillirt er schwierig über, für sich destillirt er bei 220°, wird dabei aber theilweise zersetzt und färbt sich braun. Er löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; entzündet brennt er mit heller, schwach rufsender Flamme. Tropfenweise zu starker Salpetersäure gemischt, wird der Oenanthylwasserstoff aufgelöst und rasch oxydirt, wobei sich nur Oenanthylsäure bildet; mit Kalihydrat erhitzt, zerlegt er sich, es entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich önanthylsaures Kali, gleichzeitig entsteht aber auch ein pechartiger Körper, wahrscheinlich ein secundäres Product.

8) Durch kaustischen Baryt. Wird das Oenanthal mit Baryt im Ueberschuss erhitzt, so bildet sich neben önanthylsaurem Salz ein Oel vom Geruch des Anisöls, welches nicht weiter untersucht ist.

Fe.

Oenanthalammoniak s. unter **Oenanthal, Verbindungen.**

Oenanthaldehyd syn. mit **Oenanthal.**

Oenanthalhydrat s. **Oenanthal** S. 655.

Oenanthin nennt Fauré [1]) einen Stoff, der nach ihm in mehreren feinen Medoc-Weinen namentlich in gröfserer Menge im Chateau-Margaux enthalten ist, sich in geringeren Weinen dagegen nicht finden soll; die Gegenwart des Oenanthins, welches aber immer nur in sehr geringer Menge im Wein enthalten ist, soll die Ursache des ölartigen, weichen und milden Geschmacks der genannten feinen Weine seyn. Das Oenanthin ist nicht im Weinmost enthalten, sondern entsteht erst bei der Gährung; ob bei der stürmischen Hauptgährung oder bei der langsamen Nachgährung, ist nicht ausgemacht; es bildet sich, nach Fauré's Ansicht, vielleicht aus dem Pectin oder aus dem Schleim, oder aus beiden Bestandtheilen, denen es sich seinen Eigenschaften nach auch nähert. Um das Oenanthin abzuscheiden, wird der

[1]) Journ. de chim. médical X, p. 280, und Jahresbericht von Berzelius XXV, S. 745. Das französische Original ist etwas undeutlich hinsichtlich der Darstellung des sogenannten Oenanthins, es ist nur gesagt, dass der Körper aus dem Weinextract durch Zusatz von Alkohol getrennt und dann durch zweimalige Behandlung mit Wasser und starkem Weingeist gereinigt werden soll. Berzelius giebt danach an, dass es in Weingeist gelöst und durch Wasser ausgefällt werden soll; diese Angabe kann nur auf einem Irrthum beruhen, da Fauré vorher von der wässerigen Lösung des Oenanthins spricht.

Wein zuerst mit Leim versetzt, um den Farbstoff und die Gerbsäure abzuscheiden, die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Extractdicke eingedampft; der Rückstand wird mit Alkohol von 0,85 behandelt und das Coagulum darin ausgeknetet; danach wird die unlösliche Masse in mit Alkohol versetztem Wasser gelöst, das Filtrat mit starkem Alkohol gefällt und diese Reinigung mehrere Mal wiederholt. Das so dargestellte Oenanthin ist eine hellgelbliche, schleimige, zähe, fadenziehende Masse, fast elastisch wie Kautschuk; nach dem Trocknen bildet es ein graues Pulver; es ist löslich in Wasser, aber unlöslich in starkem Alkohol; aus der wässerigen Auflösung wird es durch Gerbsäure und durch schwachen Weingeist nicht gefällt; die Lösung wird beim Kochen mit Wasser nicht coagulirt; beim längern Kochen derselben für sich, oder nach Zusatz von Schwefelsäure bildet sich kein Zucker; Salpetersäure giebt mit Oenanthin weder Schleimsäure noch Oxalsäure.

Die Untersuchung dieses Körpers lässt es zweifelhaft, ob das Oenanthin ein eigenthümlicher Körper ist oder nicht, ob es nicht ein Gemenge verschiedener Substanzen sey. *Fe.*

Oenanthinharz, Oenanthin nennt Gerding ein von ihm aus der *Oenantha fistulosa* dargestelltes harziges Extract. Zu seiner Darstellung wird das frische Kraut wiederholt mit 80procentigem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit mit essigsaurem Blei gefällt, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, worauf die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird. Es bleibt hierbei das sogenannte Oenanthinharz als eine harzähnliche, schwarzbräunliche, klebrige Masse zurück. Es hat einen narkotischen Geruch und einen widrig kratzenden Geschmack, in Gaben von 1 Gran bewirkt es gelindes Erbrechen. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, aber leicht in warmem Weingeist, in Aether ist es wenig löslich. Es löst sich in warmer Essigsäure, Ammoniak bewirkt in der Lösung einen braunen, pulverförmigen Niederschlag, welchen Gerding für reineres Oenanthin hält. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich aus dem Oenanthin Ammoniak. Dieses sogenannte Oenanthin ist jedenfalls ein unreines Gemenge verschiedenartiger Körper, und es erscheint nicht passend, einem solchen Gemenge einen besonderen Namen zu geben. *Fe.*

Oenanthol syn. mit Oenanthal.

Oenanthoxyd syn. mit Oenanthyloxyd.

Oenanthsäure von Liebig und Pelouze syn. mit Oenanthylige Säure.

Oenanthsäure von Tilley syn. mit Oenanthylsäure.

Oenanthyl. Das Radical der Oenanthylreihe, welches zunächst in dem Oenanthal und der Oenanthylsäure enthalten ist. Nimmt man das Oenanthal ($C_{14}H_{14}O_2$), analog dem Bittermandelöl, mit Bussy für Oenanthylwasserstoff, so ist das Oenanthyl $= C_{14}H_{13}O_2$,

das Oenanthal dann $C_{14}H_{13}O_2 + H$

die wasserfreie Oenanthylsäure $C_{14}H_{13}O_2 + O$.

Tilley nimmt das Oenanthyl $= C_{14}H_{13}O$

Oenanthal $= C_{14}H_{13}O + HO$

Wasserfreie Oenanthylsäure $= C_{14}H_{13}O + O_2$
Tilley's Oenanthylwasserstoff $= C_{14}H_{13}O + H$.

Setzt man das Oenanthyl homolog dem Acetyl, zu $C_{14}H_{13} = Oe$, so ist das Oenanthal $= OeO . HO$, das Oenanthyloxydhydrat, das Oenanthylaldehyd,
die Oenanthsäure von Liebig und Pelouze, die önanthylige Säure $= OeO_2$,
die Oenanthylsäure $= OeO_3 . HO$.
Tilley's Oenanthylwasserstoff $= OeO + H$, eine Wasserstoffverbindung des Oenanthyloxyds. *Fe.*

Oenanthylaldehyd, syn. mit Oenanthal.

Oenanthylalkohol. Der Alkohol der Oenanthylreihe, $C_{14}H_{16}O_2$ oder $C_{14}H_{15}O + HO$, ist bis jetzt noch nicht bekannt; nach einer früheren Mittheilung im l'Institut (1851, p. 257) sollte freilich Bouis ihn durch Behandlung von Ricinolamid oder Ricinölsäure so wie von Ricinusöl mit Kalihydrat erhalten haben; nach einem anderen Bericht über die Arbeit von Bouis [1]) ist das Zersetzungsprodukt jedoch nicht Oenanthylalkohol, sondern Caprylalkohol (s. den Art. im Supplementband), und diese letztere Angabe ist durch die neueste Untersuchung von Moschnin [2]) bestätigt. *Fe.*

Oenanthylige Säure. Oenanthsäure von Liebig und Pelouze; Weinblumensäure; Sitinsäure nach Berzelius. Eine der Reihe der fetten Säuren angehörende Säure, 1836 von Liebig und Pelouze entdeckt, welche sie theils frei, theils als Aethersalz im Weinfuselöl fanden. Die Zusammensetzung der Säure ist, nach Liebig und Pelouze, $HO . C_{14}H_{13}O_2$. Nach der Vermuthung von Delffs ist diese Säure identisch mit der von Redtenbacher entdeckten Pelargonsäure, und ihre Zusammensetzung daher $HO . C_{18}H_{17}O_3$. Die procentische Zusammensetzung ist fast genau dieselbe (68,3 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der ersten, 68,8 Kohlenstoff und 11,4 Wasserstoff nach der letzten Formel); auch die Analysen der Aethyloxydverbindung stimmen fast genau zu beiden Formeln, es zeigt sich jedoch der wesentliche Unterschied, dass die Pelargonsäure bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig ist (nach Cahours), die önanthylige Säure dagegen beim Erhitzen unter Verlust des Hydratwassers wasserfreie önanthylige Säure giebt; überdies ist es nicht nachgewiesen, dass Delffs dieselbe Substanz hatte, wie Liebig und Pelouze.

Die Entdecker hatten die Säure nach ihrem Vorkommen im Wein benannt, aus οἶνος Wein und ἄνθος Blume. Mulder fand dieselbe Säure später im Fuselöl des Kornbranntweins, und Berzelius nannte die Säure daher Sitinsäure von σῖτος, Getreide. Wöhler vermuthet, dass eine Verbindung dieser Säure auch in den Quitten enthalten sey. Nach Laurent bildet die Säure sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure; nach der Angabe von Bromeis ist aber das, was Laurent für önanthyligsaures Aethyloxyd nahm, ein Gemenge von azoleinsaurem (önanthylsaurem) Aether mit reinem Aether.

[1]) Compt. rend. de l'cadémie se XXXIII, p. 141.
[2]) Annalen der Chemie u. Pharm. LXXXVII, S. 111.

Das Weinfuselöl, welches zur Darstellung der Oenanthsäure benutzt wird, ist nur in geringer Menge, etwa $^1/_{40000}$, im Wein enthalten es ist dieses Oel nicht die Ursache des eigenthümlichen Aromas, der Blume, welcher die einzelnen Weinsorten von einander unterscheidet, sondern es erscheint mehr als der riechende Körper, der allen oder vielen Weinen gemein ist, und der sich z. B. in einer leeren Flasche, die Wein enthielt, noch nach längerer Zeit bemerkbar macht; es ist jedoch möglich, dass hier auch verschiedene, aber ähnliche Körper diesen Geruch hervorbringen. Das Weinfuselöl kann durch Destillation von Wein oder von Weinhefe erhalten werden; die Weinhefe wird, wenn sie zu dickflüssig ist, mit etwas Wasser versetzt und dann vorsichtig destillirt. Das Destillat, der Weinhefenbranntwein, von etwa 30 Proc. Alkoholgehalt, wird nochmals rectificirt, um ihn 50- bis 60grädig zu erhalten; bei dieser Rectification geht gegen Ende derselben mit dem schwächeren Branntwein das Fuselöl über. Dieses ist ein Gemenge von freier Oenanthsäure mit önanthyligsaurem Aethyloxyd, es wird mit kaustischem Kali erhitzt, wobei es sich schnell zersetzt; durch Zersetzung des Kalisalzes mit Säure scheidet sich die önanthylige Säure in flüssiger Form ab; sie wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium, oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach Laurent soll sich önanthylige Säure bilden, wenn Oelsäure mit ihrem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht 4 bis 5 Stunden bei gelinder Wärme digerirt wird. Um die gebildete önanthylige Säure von den zahlreichen anderen Producten zu trennen, wird das Oel, nach Abscheidung der Salpetersäure abgewaschen, mit 2 Theilen Alkohol und $^1/_2$ Theil Schwefelsäure digerirt und dann destillirt; es soll hier mit den Alkoholdämpfen önanthyligsaurer Aether übergehen; der Rückstand in der Retorte, welcher noch mehr von dem Aether enthält, wird mit Wasser übergossen und nochmals destillirt. Aus dem ersten alkoholischen Destillat wird das önanthyligsaure Aethyloxyd durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Erhitzen mit Kali dann zersetzt. Es verdient jedenfalls untersucht zu werden, ob die flüchtige fette Säure, welche hier aus der Oelsäure entstanden ist, wirklich önanthylige Säure, oder ob es Oenanthylsäure ist.

Aus dem bei der Destillation von Getreidebranntwein sich bildenden Fuselöl, welches in Brennereien zuweilen in gröfserer Menge erhalten wird, lässt sich die önanthylige Säure leicht ausscheiden durch Destilliren mit kohlensaurem Natron, wobei Oenanthäther und Kornöl mit den Wasserdämpfen übergehen, während önanthyligsaures und margarinsaures Kali zurückbleiben; durch Zusatz von Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol soll die Oenanthsäure rein erhalten werden. 100000 Thle. Kornbranntwein enthalten (nach Mulder) 3 Thle. önanthylige Säure und nahe 1 Thl. Oenanthäther.

Das Hydrat der önanthyligen Säure, $HO . C_{14}H_{13}O_2$, ist bei 13^0 weich, butterartig, weifs; bis 15^0 schmilzt es zu einem farblosen Oel, es ist in reinem Zustande geruchlos und geschmacklos, es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die Lösungen röthen Lackmus.

Die önanthylige Säure fängt bei 260^0 an zu sieden; hierbei geht zuerst Wasser neben önanthyliger Säure über, während der Siedpunkt steigt, zuletzt bis 290^0; bei höherer Temperatur geht dann wasserfreie Säure, $C_{14}H_{13}O_2$, über, welche bei 31^0 zu einer weichen, halbdurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Aus einer Auf-

lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die wasserfreie Säure beim freiwilligen Verdampfen unverändert in krystallinischen, der Margarinsäure ähnlichen Blättern; aus einer Lösung in Alkohol von 0,833 specif. Gewicht krystallisirt nur ein Theil der Säure wasserfrei, zuletzt scheidet sich wieder Hydrat ab.

Auch durch Einwirkung von Chlorcalcium auf das Hydrat der önanthyligen Säure soll wasserfreie Säure erhalten werden.

Bei langsamer Verdunstung einer Lösung von Oenanthsäurehydrat in Alkohol bleibt dieses in Verbindung mit noch ein Aeq. Wasser, $HO . C_{14} H_{13} O_2 + HO$, als ein Oel zurück, welches bei 20⁰ 0,88 specif. Gewicht hat, beim Erwärmen aber leicht 1 Atom Wasser verliert und dann butterartig erstarrt. (Mulder.)

Die Zersetzungen der önanthyligen Säure sind kaum untersucht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure bei sehr niedriger Temperatur ohne Veränderung, schon bei ganz gelinder Erwärmung findet jedoch Zersetzung statt, die Lösung färbt sich braun, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, wahrscheinlich eine gepaarte Schwefelsäure.

Salpetersäure wirkt zersetzend auf önanthylige Säure ein, die hier entstehenden Producte sind nicht näher untersucht.

Mit braunem Bleihyperoxyd zusammengeschmolzen, entsteht erst bei sehr hoher Temperatur, bei welcher ein Theil der önanthyligen Säure schon anfängt sich zu zersetzen, eine Verbindung, indem sich auch etwas Gas entwickelt; das Bleisalz, welches hier entsteht, soll aber unveränderte önanthylige Säure enthalten, so dass auf diese Weise keine Oenanthylsäure zu entstehen scheint. *Fe.*

Oenanthyligsaure Salze. Oenanthsaure Salze von Liebig und Pelouze. Sitinsaure Salze. Die önanthylige Säure verhält sich den übrigen fetten Säuren ganz ähnlich, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien; ihre alkalischen Salze sind in Wasser löslich und zerfallen bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung saurer Salze; die sauren Salze reagiren neutral, die neutralen Salze basisch. Die Salze der Erden und der schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, in Alkohol zum Theil löslich, sie werden beim Auswaschen sehr leicht zersetzt, so dass meist Salze von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden, Gemenge von neutralem und saurem Salz.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, Oenanthäther, $C_4 H_5 O . C_{14} H_{13} O_2$. Die önanthylige Säure verbindet sich in alkoholischer Lösung unter Einfluss von Schwefelsäure leicht mit Aethyloxyd. Auch beim Zusammenschmelzen und Erhitzen auf 150⁰ von 5 Thln. ätherschwefelsaurem Kali und 1 Thl. Oenanthsäure bildet sich Oenanthsäureäther. Dieser Aether macht den gröfsten Theil des Weinfuselöls (s. dessen Darstellung unter: önanthylige Säure) aus; Wöhler glaubt, dass önanthyligsaures Aethyloxyd die Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Quitten sey.

Um den Aether aus dem Weinfuselöl darzustellen, wird das rohe Oel mit kohlensaurem Natron geschüttelt; beim Erhitzen der milchigen Flüssigkeit bis zum Sieden scheidet sich der reine Aether als ein leichtes Oel ab, welches über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das önanthyligsaure Aethyloxyd ist farblos und dünnflüssig, es zeigt den Weingeruch, aber in fast betäubendem Grade, und hat einen

scharfen, unangenehmen Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,862. Der Oenanthäther ist in Wasser nicht bemerkbar löslich, in Weingeist, selbst in verdünntem, und in Aether ist er sehr löslich. Er siedet für sich zwischen 225⁰ und 230⁰, seine Dampfdichte ist 10,4, wonach ein Aeq. = 2 Volumen wäre.

Mit Wasser destillirt der Aether, aber nur in geringer Menge, schon bei 100⁰ über, mit 1000 Thln. Wasser verflüchtigen sich etwa 12 Theile Aether.

Durch die fixen, ätzenden Alkalien wird der Aether schnell zerlegt. Die kohlensauren Alkalien wirken nicht merkbar zersetzend ein; auch Ammoniak zeigt keine Einwirkung, weder in wässeriger Lösung noch in Gasform.

Chlor wird von dem önanthyligsauren Aethyloxyd in grofser Menge absorbirt, dieser erhitzt sich damit und wird unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure gelb. Sobald sich keine Salzsäure mehr bildet, wird die Flüssigkeit zuerst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und endlich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die syrupdicke, so erhaltene Flüssigkeit ist eine Verbindung von chlorönanthyliger Säure mit Chloräther, $C_4 \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O \,.\, C_{14} \left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$. Dieser Aether riecht angenehm, schmeckt jedoch bitter und unangenehm, hat ein specif. Gewicht von 1,29 bei 16⁰, er löst sich erst in 15 bis 16 Thln. absoluten Alkohols. Beim Erhitzen schwärzt er sich und zersetzt sich, ehe er ins Kochen kommt unter Entwickelung von Salzsäure. Durch Digestion mit wässeriger Kalilösung wird dieser Aether nur langsam zersetzt, es bildet sich Chlorkalium, essigsaures Kali und chlorönanthyligsaures Kali, aus welch letzterem Salz bei Zusatz von Salzsäure die chlorönanthylige Säure in Gestalt eines Oels niederfällt; ihre Zusammensetzung ist: $HO \,.\, C_{14} \left\{\begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$, sie bildet ein in reinem Zustande farbloses Oel, welches geruchlos, aber von unangenehmem Geschmack ist, es röthet Lackmus, ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen (Malaguti).

Oenanthyligsaures Bleioxyd. Wird eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit önanthyligsaurem Natron gefällt, so bildet sich ein Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen ein saures Salz ist, welches auf 2 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. Säure enthält.

Wird önanthylige Säure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Blei geschüttelt, so bildet sich sogleich ein weifser flockiger Niederschlag von saurem Bleisalz, welches in Wasser unlöslich ist, beim Erhitzen damit zusammenschmilzt, in Weingeist sich aber löst, und aus einer gesättigten heifsen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt; es ist jedoch sehr schwierig, das Salz auf diese Weise frei von anhängender Säure zu erhalten.

Oenanthyligsaures Kali. Wird die Säure mit Kalilösung versetzt, bis die Flüssigkeit möglichst neutral reagirt, so scheidet sich beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung ein saures Kalisalz in feinen Nadeln ab.

Das neutrale Salz ist nur in Lösung bekannt.

Oenanthyligsaures Kupferoxyd. Wird das neutrale Natronsalz mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, so bildet sich ein Niederschlag von neutralem Salz.

Aus einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd bilden sich beim

Schütteln mit Oenanthsäure Flocken eines sauren Kupfersalzes, die sich ganz ebenso verhalten, wie das auf gleiche Weise gebildete Bleisalz.

Oenanthyligsaures Natron. Wird önanthylige Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, die Lösung eingedampft und mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, so gesteht beim Erkalten diese Lösung zu einer durchscheinenden Seifengallerte.

Oenanthyligsaures Silberoxyd. Beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit önanthyligsaurem Natron bildet sich ein weifser Niederschlag, der nach dem Auswaschen auf 2 Aeq. Metalloxyd 3 Aeq. Säure enthält. *Fe.*

Oenanthyloxyd s. Oenanthal S. 658.

Oenanthyloxydhydrat syn. mit Oenanthal (s. d.).

Oenanthylsäure[1]. Oenanthsäure von Tilley. Azoleinsäure von Laurent. Aboleinsäure nach Berzelius. Die Azoleinsäure (vergl. Bd. I, S. 652) wurde zuerst von Laurent, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure erhalten, wonach das Product benannt wurde, Berzelius verwandelte diesen Namen, weil die Verbindung keinen Stickstoff enthält, in Aboleinsäure; dieselbe Säure entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Margarinsäure und Stearinsäure (Bromeis), oder auf Wachs (Gerhardt) und Wallrath (Radcliff); durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl stellt Tilley die Oenanthylsäure dar, welche ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach identisch ist mit der Azoleinsäure von Laurent; dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation von Rüböl sich bilden, mittelst Salpetersäure (Schneider), so wie neben anderen fetten Säuren bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl (Cahours), weiter namentlich durch Oxydation des Oenanthals mittelst Salpetersäure Chromsäure oder Kalihydrat (s. den Art. Oenanthal). Laurent hatte zuerst der Azoleinsäure die Formel $C_{13}H_{13}O_4$ gegeben, Bromeis fand für ihre Zusammensetzung $HO . C_{14}H_{13}O_3$. Die gleiche Zusammensetzung hat nach Tilley u. A. die Oenanthylsäure. Da für die Oenanthsäure im Wein Liebig und Pelouze die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2$ gefunden hatten, so nannte Tilley, weil beide Säuren als Oxyde des gleichen Radicals $C_{14}H_{13}$ angesehen werden können, die Säure des Weinäthers önanthylige Säure, die neue Säure aber Oenanthylsäure; ob beide Säuren wirklich dasselbe Radical enthalten, ist noch zweifelhaft.

Die Darstellung von reiner Azoleinsäure aus Oelsäure ist schwierig; Oelsäure wird in einer Retorte mit Vorlage mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht gekocht, und das saure Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen; nach 12 Stunden etwa wird die saure Flüssigkeit von dem Oel getrennt und dieses mit einer neuen Menge Säure nochmals 12 Stunden gekocht, darauf wieder die ölige Masse mit einer frischen Menge Salpetersäure gekocht, bis, nachdem etwa 6mal neue Salpetersäure angewendet wurde, ungefähr 4/5 der Oel-

[1] Literatur (s. zum Theil bei Oenanthal, dann ferner an folgenden Orten): Annal. der Chem. und Pharmac. LIX, S. 50, LXX, S. 109, LXXIII, S. 200; Compt. rend. de l'academ. XXI. p. 143, XXV, p. 724; Pharmac. Centralbl. 1848, S. 75, 1850, S. 631.

säure gelöst ist. Das rückständige Oel ist ein Gemenge von Oelsäure mit Oenanthylsäure, dieses wird mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst, mit etwas Schwefelsäure gemischt und destillirt; es bildet sich ölsaures und azoleinsaures Aethyloxyd, das letztere geht mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage über; der Rückstand in der Retorte ist ölsaures Aethyloxyd neben Azoleinäther; dieser Rückstand wird mit Wasser versetzt und destillirt, um den letzteren zu trennen. Das Destillat wird dann mit Kali bis zur Zersetzung des Aethers gekocht, und das azoleinsaure Kali mit Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt.

Aus dem Gemenge von Oelsäure und Azoleinsäure lässt sich die letztere auch unmittelbar durch Destillation mit Wasser abscheiden, aber langsam und unvollständig, die Azoleinsäure sammelt sich auf dem wässerigen Destillat in öligen Tropfen.

Leichter und reiner als aus Oelsäure erhält man die Oenanthylsäure durch Destillation von Ricinusöl mit Salpetersäure; 1 Thl. Ricinusöl wird mit 2 Thln. Salpetersäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt. Beim Erwärmen wird die Einwirkung plötzlich so lebhaft, dass die Retorte schnell vom Feuer entfernt werden muss. Sobald die Heftigkeit der Reaction nachgelassen hat, wird von Neuem und so stark erhitzt, dass sich Stickoxydgas entwickelt; nach einigen Tagen ist dann alles Oel vollständig zersetzt; in der Vorlage findet sich Wasser und Oenanthylsäure; in der Retorte bleibt ein dickes Fett zurück, das zuerst, um alle Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser abgewaschen und dann mit Wasser destillirt wird, wobei noch Oenanthylsäure übergeht. Die auf dem Destillat schwimmende ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen und rectificirt, dann abgenommen und über glasiger Phosphorsäure getrocknet (Tilley).

Auch durch Destillation von reinem oder unreinem Oenanthal mit Salpetersäure kann die Oenanthylsäure dargestellt werden. Ricinusöl wird der trockenen Destillation unterworfen, das dabei erhaltene Oel über Kalihydrat rectificirt und sodann mit seinen gleichem Gewicht Salpetersäure, welche vorher mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, erhitzt; das Product wird zuerst mit Wasser gewaschen, und dann damit rectificirt (Bussy). Wird Oenanthal mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich aufser Oenanthylsäure auch Capronsäure und Nitracrol, welche Producte sich im Destillat finden; die genannten fetten Säuren finden sich jedoch zum gröfsten Theil und neben Oxalsäure im Rückstand, der mit Wasser gewaschen und dann damit destillirt wird. Die auf dem Destillat erhaltene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, und mit Barytwasser gesättigt; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung schiefst zuerst der önanthylsaure Baryt in glänzenden Tafeln an, erst später krystallisirt der capronsaure Baryt in büschelförmigen Krystallen; aus dem önanthylsauren Baryt wird durch Zusatz von Salzsäure die Oenanthylsäure abgeschieden (Tilley).

Die Oenanthylsäure ist eine ölartige farblose Flüssigkeit, sie schmeckt reizend und stechend, hat einen eigenthümlichen Geruch, schwach aromatisch und zugleich schweifsähnlich; der Geruch wird stärker beim Erwärmen, er haftet stark an den Fingern. Mit Wasser lässt die Säure sich ohne Veränderung destilliren; für sich siedet sie bei 148^0 (? Tilley, wahrscheinlicher bei 214^0), einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, zersetzt sie sich plötzlich unter Schwärzung und bildet brenzliche

Producte, die Säure lässt sich daher ohne Wasser nicht unverändert destilliren. Sie löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether; ihre Lösungen röthen Lackmus. Bei hoher Temperatur lässt die Säure sich entzünden und brennt mit heller, kaum rufsender Flamme.

Die Zersetzungen der Oenanthylsäure sind bis jetzt wenig studirt. 1) Durch Phosphorchlorid. Wird Oenanthylsäure mit Phosphorchlorid erwärmt, so bildet sich neben Phosphoroxychlorid eine dem Benzoylchlorid ähnliche Verbindung, wahrscheinlich: $C_{14}H_{13}\left\{\begin{matrix}O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$ eine Verbindung, welche mit Wasser sich zerlegt in Salzsäure und Oenanthylsäure; bei Einwirkung von Weingeist bildet sich önanthylsaures Aethyloxyd.

2) Durch Elektrolyse. Wird eine Lösung von önanthylsaurem Kali mittelst des galvanischen Stroms zersetzt, so entweicht Kohlensäure und Wasserstoff, die Lösung enthält einfach und doppelt kohlensaures Kali; auf der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Schicht. Dieses Oel ist ein Gemenge verschiedener Substanzen; über Chlorcalcium getrocknet, fängt es schon bei 130^0 an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber allmälig auf 232^0; ein grofser Theil des Oels geht bei 190^0 über, doch lässt sich so keine vollständige Trennung zu Wege bringen. Wird das Oel mit weingeistiger Kalilösung in einer Retorte erhitzt, so bleibt önanthylsaures Kali zurück; aus dem alkoholischen Destillat wird durch Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, welches zwischen 170^0 und 210^0 siedet, der gröfsere Thleil geht jedoch bei 202^0 über. Das hier übergehende Oel ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{13}$, das Radical des unbekannten Capronalkohols, welchen Kohlenwasserstoff die Entdecker Brazier und Gossleth [1]) daher Caproyl nennen (s. d. Art. im Supplement S. 720).

Bei der Destillation des durch die Elektrolyse von önanthylsaurem Kali nach der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Oels geht vor dem Caproyl ein indifferenter Kohlenwasserstoff, $C_n H_n$, über, der einen ziemlich constanten Siedpunkt von nahe 175^0 zeigt, danach wäre vielleicht $n = 24$, also $C_{24}H_{24}$. *Fe.*

Oenanthylsaure Salze. Azoleinsaure Salze. Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Ganzen wie die Salze der andederen fetten Säuren; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der erdigen Alkalien sind schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber zum Theil löslich in Alkohol. Die trockenen Salze werden von Wasser schwer befeuchtet.

Oenanthylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}H_{13}O_3$. Die Verbindung bildet sich leicht bei der Destillation von Oenanthylsäure mit Alkohol und etwas Schwefelsäure, oder wenn die weingeistige Lösung der Säure, oder die des Oenanthals (nach Williamson) mit Salzsäuregas gesättigt wird. Am besten wird die Lösung von Oenanthylsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, die saure Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und dann destillirt; Wasser scheidet

[1]) Brazier und Gossleth Annal. der Chem. und Pharm. LXXV, S. 268. — Journ. für prakt. Chem. LIV. S. 216. Pharmac. Centralbl. 1851, S. 291. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1850 S. 400.

aus dem Destillat den Aether ab; er wird mit Wasser gewaschen, und über Chlorcalcium getrocknet.

Der önanthylsaure Aether ist eine farblose Flüssigkeit, in einer Frostmischung erstarrt er krystallinisch; er riecht angenehm obstartig, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, darin nicht ganz unlöslich; leicht löslich in Alkohol oder Aether; er brennt mit heller blauer Flamme ohne zu rufsen.

Das önanthylsaure Ammoniak ist leicht löslich; die Oenanthylsäure löst sich in wässerigem Ammoniak.

Oenanthylsaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_{13}O_3$. Das Salz wird in wasserfreien Krystallen erhalten, wenn eine heifse Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt wird, oder wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt erhitzt. Das Salz krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen oder Blättern, oder in harten lanzettförmigen Tafeln, zuweilen in seidenartigen Vegetationen. Der önanthylsaure Baryt schmeckt bitter, ist für sich geruchlos, ertheilt den Fingern jedoch einen unangenehmen Geruch, das Salz wird, wenn vollkommen trocken, schwierig von kaltem Wasser benetzt, es löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, leichter in heifsem Alkohol, krystallisirt beim Erkalten fast vollständig heraus (Arzbächer); 400 Thle. Alkohol von 86 Proc. lösen nur 1 Thl. des Barytsalzes (Bussy). In Aether ist es nicht löslich.

Oenanthylsaures Bleioxyd. Das Salz bildet sich beim Fällen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd; es ist ein citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol, woraus es beim Erkalten in kleinen krystallinischen Schuppen sich abscheidet.

Oenanthylsaures Kali. Das Salz krystallisirt nicht, sondern giebt beim Eintroknen eine amorphe durchsichtige Seifengallerte.

Oenanthylsaures Kupferoxyd. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd längere Zeit mit Oenanthylsäure in Berührung bleibt, die Verbindung krystallisirt dann in schönen grünen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Oenanthylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{14}H_{13}O_3$. Das Salz fällt aus önanthylsaurem Ammoniak bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in weifsen Flocken nieder, die sich am Licht bräunen. *Fe.*

Oenanthylwasserstoff [I.] nach Bussy, syn. mit Oenanthal, aber verschieden von dem

Oenanthylwasserstoff [II.] von Tilley, einem Zersetzungsproduct des Oenanthals durch Einwirkung von Kalihydrat (s. Oenanthal Zersetzungsproducte). *Fe.*

Oenol von Berzelius, syn. mit Mesitylen und Mesitylol.

Oenometer, Weinwage, ein Aräometer zur Bestimmung des im Wein enthaltenen Alkohols. Ein gewöhnliches Alkoholometer giebt den Alkoholgehalt des Weins begreiflich zu niedrig an, da der Wein Salze, extractive Substanzen, Zucker u. dergl. enthält, die das specif. Gewicht desselben wieder erhöhen. Um aus dem specifischen Gewicht des Weins seinen Alkoholgehalt zu finden, wird ähnlich verfahren wie bei Untersuchung des Biers (s. Bd. I, S. 791), es müssen zwei Bestimmungen gemacht

werden; das erste Mal wird das specif. Gewicht des unveränderten Weins bestimmt, das zweite Mal wird der Wein gekocht, um allen Weingeist zu verjagen, worauf die Flüssigkeit durch Zusatz von destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Gewicht gebracht, und darauf das specifische Gewicht bestimmt wird. Die Differenz zwischen dem specif. Gewicht des ungekochten und des gekochten Weins giebt an, wie viel der Wein, wenn er keine Salze u. s. w. enthielte, leichter seyn würde als Wasser, dieses = 1,000. Aus diesem berechneten specif. Gewicht ergiebt sich mit Hülfe der Tabelle über das specifische Gewicht von wässerigem Weingeist, die Stärke des Weins. Sey das specif. Gewicht des gekochten Weins z. B. 1,020, das des ungekochten Weins = 1,002, so ergiebt sich, dass der wässerige Alkohol ohne Salze ein specif. Gewicht von 1,000 — 0,018 d. i. 0,982 haben würde, dies entspricht einem Gehalt von 12,5 Proc. Weingeist nach Tralles. Fabarié hat nun ein Alkoholometer mit doppelter Scala, und ein dazu gehöriges Thermometer mit doppelter Scala eingerichtet, so dass nach Bestimmung der Dichtigkeit und der Temperatur des gekochten und des ungekochten Weins mit Hülfe der beigegebenen Tabellen schnell der Gehalt an Weingeist gefunden wird. *Fe.*

Oenyl u. Verbindungen s. Mesityl u. Verbindungen.

Oerstedit, ein von Forchhammer nach dem berühmten dänischen Naturforscher Oersted benanntes Mineral, welches bisher nur zu Arendal in Norwegen gefunden wurde. Forchhammer fand dasselbe zusammengesetzt aus 68,97 Titansäure und Zirkonerde, 19,71 Kieselerde, 2,05 Talkerde, 2,61 Kalkerde, 1,14 Eisenoxydul und 5,53 Wasser. Da das Gewichtsverhältniss zwischen Titansäure und Zirkonerde, wegen mangelnder analytischer Methode, nicht bestimmt werden konnte, so lässt sich aus dieser Zusammensetzung keine chemische Formel für den Oerstedit ableiten. Fasst man die Bestandtheile zusammen, welche das Mineral aufser Titansäure und Zirkonerde enthält, so geben diese das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : RO : HO = 10,23 : 1,82 : 4,92$, welches der einfachen Proportion $6 : 1 : 3$ ($= 10,23 : 1,71 : 5,12$) nahe kommt, und der Formel $RO . 2\,SiO_3 + 3\,HO$ entpricht [1]), die man auch — wenn man das vorhandene Wasser als basisches betrachtet — schreiben kann $(RO) . SiO_3$. — Der Oerstedit ist besonders durch seine Isomorphie mit dem Zirkon merkwürdig. Beide Mineralien haben, bei so ganz verschiedener chemischer Zusammensetzung, fast genau dieselbe krystallographische Grundform. Nur tritt dieselbe beim Oerstedit mit einigen abgeleiteten Gestalten (spitzen quadratischen Octaëdern) in Combination, welche bisher an keinem Zirkon gefunden wurden. Auch der Wassergehalt des Minerals, der sich hier nicht leicht als ein später hineingekommener betrachten lässt, ist interessant. Der Oerstedit besitzt einen glasartigen Demantglanz, ist durscheinend, gelbbraun, hat ein specif. Gew. = 3,629 und steht in seiner Härte zwischen Apatit und Orthoklas, durch welche letztere Eigenschaft er sich leicht von dem ihm sonst so ähnlichen Zirkon unterscheiden lässt. Er ist, als grofse Selten-

[1]) In Rammelsberg's Handwörterb. Abtheil. 2, S. 22, sowie in mehreren Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie findet man irrthümlich $3\,RO . SiO_3 + 9\,HO$ angegeben.

heit, in einigen Arendaler Eisensteingruben (Stulgrube, Näskiilgrube) gefunden worden. Mitunter sind seine Krystalle auf Uralitkrystallen aufgewachsen, von Kalkspath umschlossen und von Sphen begleitet.

Th. S.

Ofenbruch. Bei verschiedenen, in Schachtöfen ausgeführten metallurgischem Schmelzprocessen verflüchtigen sich aus der schmelzenden Masse der Beschickung gewisse Bestandtheile, welche sich in dem oberen kälteren Theile des Ofenschachtes sublimiren, und hier den sogenannten Ofenbruch bilden. Diese sehr alte Benennung bezeichnet diese Sublimations-Producte als Massen, welche — damit durch ihren Anwachs der Schmelzgang nicht gestört oder endlich gänzlich gehemmt werde — von Zeit zu Zeit aus dem Ofen gebrochen werden müssen. Bei den Kupfer-, Silber- und Blei-Hüttenprocesse tritt besonders ein der Zinkblende analog zusammengesetztes Schwefelzink als Ofenbruch auf. Auch einfach-Schwefelblei (von der Zusammensetzung des Bleiglanzes) sublimirt sich mitunter auf diese Weise. In Eisenhohöfen, welche mit zinkkaltigen Eisenerzen betrieben werden, setzt sich einige Fufs unter der Gicht ein Sublimat von mehr oder weniger unreinem Zinkoxyd ab, der sogenannte Gichtschwamm. Nicht selten wird aber auch die Benennung Ofenbruch auf alle diejenigen metallischen oder metallhaltigen Massen ausgedehnt, welche nach dem Ende einer Schmelz-Campagne (Ofen-Betriebszeit) aus dem Inneren des Ofens entfernt werden müssen, um den Schacht wieder in brauchbaren Zustand zu versetzen.

Th. S.

Offa Helmontii heifst der durch Alkohol in einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak entstehende Niederschlag. Er besteht aus zweifach kohlensaurem Ammoniak in sehr feinen Krystallen.

Helmont stellte dies nicht mehr gebräuchliche Präparat auf umständliche Weise aus Urin dar.

Wp.

Oisanit. Ein älterer Name für den Anatas (s. d.), von einem der ausgezeichnetsten Fundorte dieses Minerals, Oisans in der Dauphinée, abgeleitet.

Th. S.

Okenit, ein von v. Kobell nach dem Naturforscher Oken benanntes zeolithartiges Mineral, welches auch unter dem Namen Dysklasit (Connel) bekannt ist. Die chemische Zusammensetzung desselben ist nach den Analysen von v. Kobel, Würth und Connel

	1.	2.	3.
Kieselerde	55,64	54,88	57,69
Kalkerde	26,59	26,15	26,83
Kali	Spur	—	0,23
Natron	—	1,02	0,44
Wasser	17,00	17,94	14,71
Thonerde	0,53 (Thonerde + Eisenoxyd)	0,46	—
Eisenoxyd		—	0,32
Manganoxyd	—	—	0,22
	99,76	100,45	100,44

(1.) Okenit von der Disco-Insel an der Grönländischen Küste. (2.) O. angeblich aus Island. (3.) Dysklasit von den Faröe-Inseln. Zufolge dieser Analysen ist das dem Okenit zukommende Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : CaO : HO = 4 : 1 : 2$, entsprechend einer Atomen-Propor-

tion = 4 : 3 : 6 und einer procentalen Zusammensetzung von 56,99 Kieselerde, 26,35 Kalkerde und 16,66 Wasser. Hieraus hat man die Formel

$$3\,CaO\,.\,4\,SiO_5 + 6\,HO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

abgeleitet. Da dieselbe ein ganz ungewöhnliches (Vierdrittel-) Silicat enthält, so wurde sie von Berzelius [1]) umgesetzt in

$$3\,(CaO\,.\,SiO_3 + HO) + SiO_3\,.\,3\,HO\,. \quad (2.)$$

Mit Recht hat G. Rose auch diese Formel für nicht wahrscheinlich gehalten und in seinem krystallo-chemischen Mineralsystem (S. 37, Nro. 58) dafür die Formel

$$3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,(3\,HO\,.\,SiO_3) \quad . \quad . \quad (3.)$$

aufgestellt. Alle drei Formeln sind hinsichtlich des ihnen zu Grunde liegenden Atom-Verhältnisses identisch. In der zweiten und dritten derselben wird ein aus 1 At. SiO_3 und 3 At. HO bestehendes Kieselerde-Hydrat angenommen. Eine solche Verbindung entspricht vollkommen den Begriff des polymeren Isomorphismus. Es treten darin 3 At. basisches Wasser (s. d.) als 1 At. einer Basis (HO) auf; und folglich wird die Formel (3) hiernach zu

$$3\,CaO\,.\,2\,SiO_3 + 2\,[(HO)\,.\,SiO_3] \quad . \quad . \quad . \quad (4.)$$

Mithin ist der Okenit zusammengesetzt aus 1 At. eines Zweidrittel-Silicates von (HO). Es erinnert dieses Verhältniss unverkennbar an die Amphibol-Formel:

$$3\,RO\,.\,2\,SiO_3 + RO\,.\,SiO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A.)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Formeln besteht nur darin, dass das zweite Glied der Formel (4.) mit 2 multiplicirt, das der Formel (A.) dagegen einfach ist. Da es nicht wenige Beispiele giebt, (man sehe z. B. Skapolith, Turmalin), welche in einem derartigen Falle eine Isomorphie oder wenigstens ähnliche Krystallform darthun, so fragt es sich, wie sich die Krystallform des Okenit zur Amphibol-Form (monoklinoëdrische Säule von $124^1/_2{}^0$, oder eigentlich bei den verschiedenen Species zwischen 120^0 und 125^0 variirend [2]) verhält? Nach Breithaupt krystallisirt der Okenit in rhombischen Säulen von $122^019'$. Da derselbe aber bisher nur in nadelförmigen Krystallen angetroffen worden ist, so mögte es schwer zu bestimmen seyn, ob diese Säulen den rhombischen oder dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. — Findet sich gewöhnlich in derben Massen von dünnstängliger bis faseriger Textur; gelblich bis blaulichweifs, perlmutterglänzend, durchsichtig bis kantendurchscheinend. Specif. Gew. = 2,28 — 2,36. Wie alle Zeolithe wird er leicht durch Salzsäure aufgeschlossen. — Kommt an den oben angeführten Fundorten im Mandelstein vor. *Th. S.*

Olanin s. Thieröl.

Oleen, Caprylen, von Fremy entdeckt, entsteht mit dem Elaïn bei der Destillation von Hydro- und Metaoleinsäure und wird wie jenes gereinigt. (Vergl. Bd. II, S. 801.) Formel: $C_{12}H_{12}$.

Es ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von durchdringendem Knoblauchgeruch, leichter als Wasser, darin wenig löslich, leicht

[1]) Jahresbericht IX, S. 187.

[2]) Breithaupt's Handbuch d. Mineralogie Bd. 3, S. 536.

löslich in Weingeist und Aether, siedet bei 55°; das specif. Gewicht des Gases ist 2,875 — 3,02.

Das Oleen ist indifferent gegen Schwefelsäurehydrat, verbindet sich direct mit Chlor und Brom; Cahours [1]) erhielt eine Verbindung von $C_{12}H_{12}Br_2$. *Ml.*

Olein, ölsaures Lipyloxyd, oleinsaures Glycerin, gehört zu den verbreitetsten Fetten, kommt neben Stearin und Margarin und anderen Lipyloxydverbindungen in thierischen und pflanzlichen Fetten vor, weniger in dem harten Talg der Ruminantia, in gröfserer Menge im Fett der Vögel, und überwiegt die anderen Fette in den nicht trocknenden Oelen. Im reinsten Zustand, als $C_3H_2O \cdot C_{36}H_{33}O_3$, ist es noch nicht bekannt; um es möglichst rein zu erhalten, wendet man folgende Methoden an:

1) Man verdunstet die ätherische Lösung eines fetten Oeles, aus welcher Margarin auskrystallisirt ist, und zieht aus dem Rückstand das Olein mit kaltem Weingeist.

2) Man setzt die weingeistige Lösung eines Fettes bedeutenden Kältegraden aus, verdampft die abgegossene Lösung und verfährt wie vorhin.

3) Man verseift Olivenöl bei gelinder Wärme durch ein fixes Alkali zur Hälfte und zieht die Emulsion mit verdünntem Weingeist in der Wärme aus. Das Alkali wirkt hauptsächtlich und zuerst auf das Margarin; das Olein bleibt gröfsten Theils unverändert und wird alsdann von dem Weingeist nur wenig aufgelöst (Péclet, Kerwyck).

Abgesehen davon, dass nach diesen Methoden eine scharfe Trennung von dem festen Lipyloxydverbindungen, noch weniger von etwa beigemengten Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren nicht möglich ist, besitzen wir durchaus kein Mittel, das reine ölsaure Lipyloxyd von seinen Oxydations-Producten, die sich, nach Gottlieb's Versuchen, schon im thierischen und menschlichen Organismus zu bilden scheinen, zu befreien.

Das Olein, wie es bis jetzt bekannt ist, zeigt sich als farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit von 0,90 — 0,92 specif. Gewicht, erstarrt erst bei bedeutenden Kältegraden, ist unlöslich in Wasser, wenig in verdünntem Weingeist, leicht in absolutem und in Aether, vermag selbst grofse Mengen Stearin und Margarin zu lösen. Durch Erhitzen wird das Olein zerlegt, indem sich aufser Acrolein die bei der Oelsäure angegebenen Producte bilden; vgl. Bd. IV, Kohlenwasserstoffe. — Durch Alkalien und andere starke Basen entstehen unter Wasseraufnahme Glycerin und ölsaure Salze. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf und bildet Oleinschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure. — An der Luft nimmt es, besonders in erwärmtem Zustande, Sauerstoff auf, wird dickflüssig und ranzig, ohne zu einem Firniss einzutrocknen. — Durch Salpetersäure und andere Oxydationsmittel wird es zersetzt und die in ihm enthaltene Oelsäure erleidet die bekannten Veränderungen. — Chlor, Brom und Jod werden in grofser Menge aufgenommen — die Producte sind nicht untersucht. — Durch Destillation mit Schwefel entstehen, nach Anderson, die bei der Oelsäure erwähnten Producte ohne Bildung von Acrolein. — Durch salpetrige oder Untersalpetersäure geht das Olein in Elaïdin über. (Vergl. auch Bd. III., S. 94 ff.). *Ml.*

[1]) Journ. für prakt. Chemie LI, S. 252.

Oleinschwefelsäure nennt Fremy die neben der Margarinschwefelsäure aus Mandelöl und Schwefelsäure gebildete Verbindung von Oelsäure und Schwefelsäure; über ihre Darstellung und das Verhalten zu Lösungsmitteln und Basen vergl. Bd. V. Margarin, Verwandlung durch concentrirte Schwefelsäure. In kalter wässeriger Lösung zersetzt sie sich später als die Margarinschwefelsäure, und es scheidet sich ein Oel auf der wässerigen, schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit aus; Fremy bezeichnet dasselbe als Metoleinsäure. Wenn sie durch starkes Abkühlen und Abpressen von den ausgeschiedenen metamargarinsauren Krystallen, endlich durch Behandlung mit kochendem Alkohol weiter gereinigt worden, stellt sie eine unter 0° noch flüssige, in Wasser nicht, in Weingeist wenig, in Aether leicht lösliche, ölartige Masse dar, welche bei der trockenen Destillation als Zersetzungsproducte Elaen, vergl. Bd. III, und Oleen giebt.

Hinsichtlich der Zusammensetzung bemerkt Fremy, dass sie 2 Aeq. Wasser mehr enthält als die gewöhnliche Oelsäure, von denen 1 Aeq. durch Basen vertreten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sie sich direct.

Wird die wässerige Lösung der Oleinschwefelsäure gekocht, so bildet sich Hydroleinsäure (vergl. dies. Bd. III.) *Ml.*

Oleinsäure syn. mit Oelsäure.

Oleon nennt Bussy[1]) die Flüssigkeit, welche man aus ölsaurem Kalk bei der trockenen Destillation erhält: ein neutraler, unverseifbarer Körper, der nicht analysirt ist und jedenfalls neben dem wahren, dem Margaron entsprechenden Oleon, wenn es ein solches giebt, andere Verbindungen enthält. *Ml.*

Oleophosphorsäure ist, nach Fremy[2]), ein Bestandtheil des Gehirnfettes. Die nach der Bd. II, Artikel Cerebrinsäure, angegebenen Methode erhaltene ätherische Lösung der Säure wird verdunstet, der Rückstand, um den letzten Theil Natron zu entfernen, mit verdünnter Säure behandelt und in kochendem Weingeist aufgenommen. Beim Erkälten scheidet sich Oleophosphorsäure aus, während Oleïn gelöst bleibt, durch Wiederholung der Operation wird sie reiner gewonnen, aber es ist schwierig, sie ganz frei von Cholesterin und Cerebrinsäure zu erlangen.

Fremy beschreibt sie als eine klebrige, gelbliche Masse, welche erhitzt mit Flamme verbrennt, unter Hinterlassung einer durch Phosphossäure sauer reagirenden Kohle, welche ferner in Wasser nur etwas aufquillt, auch in kaltem Weingeist unlöslich ist, sich dagegen leicht in Aether und kochendem Alkohol löst, welche endlich mit Alkalien sogleich lösliche Seifen, mit den übrigen Basen unlösliche Verbindungen bildet.

Sie verhält sich wie eine mit Olein leicht gepaarte Phosphorsäure; die Zersetzung erfolgt schon durch Kochen mit Weingeist und Wasser; letzteres wird im Sieden sauer, und der ungelösten Menge kann durch Weingeist Olein entzogen werden. Säuren führen die Zersetzung weiter und kochende Kalilauge im Ueberschuss erzeugt unter Abscheidung

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. IX, S. 263.

[2]) Annal. de Chem. et de Phys. [3] II, pag. 463.

von Glycerin, ölsaures und phosphorsaures Salz, eine schnelle Zerlegung erfolgt ferner durch faulende Thierstoffe.

Nach obiger Darstellung konnten aus der Oleophosphorsäure durch Salpetersäure 1,9 — 2 Proc. Phosphor = 4,5 Proc. Phosphorsäure gewonnen werden. Das aus ihr abgeschiedene Olein gab bei der organischen Analyse dieselben Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente als das gewöhnliche Olein aus Menschenfett. Eine künstliche Bildung aus Oleïn und Phosphorsäure glückt nicht. *Ml.*

Oleum jecoris Aselli i. e. Leberthran.

Oleylsäure syn. mit Oelsäure.

Olibanumöl, wird aus dem Olibanum durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Stenhouse[1]) welcher 4 Proc. des Harzes an Oel erhielt, ist es farblos, riecht ähnlich dem Terpentinöl, aber angenehmer, besitzt bei 24° das specif. Gew. von 0,866; siedet bei 162°, wird wenig von wasserhaltendem Weingeist, in allen Verhältnissen von Aether und absolutem Alkohol gelöst; Kalihydrat verwandelt es beim Erhitzen in ein braunes Harz; Salpetersäure färbt es in der Kälte braungelb und verharzt es beim Erwärmen unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd.

Im Mittel dreier Analysen fand Stenhouse die Zusammensetzung des Oeles 83,83 zu Proc. Kohlenstoff, 11,27 Proc. Wasserstoff und 4,90 Proc. Sauerstoff, entsprechend der Formel: $7\,C_{10}H_8 + 3\,O$ (nach den älteren Atomgewichten berechnete Stenhouse aus seinen Analysen die Formel: $C_{35}H_{28}O$ mit 85,61 Proc. Kohlenstoff, 11,18 Proc. Wasserstoff und 3,21 Proc. Sauerstoff). *Ml.*

Olidinsäure s. Oelsäure.

Oligoklas (von ὀλίγος, wenig, und κλάειν, spalten, weil sich dieses Mineral nur nach einer Richtung vollkommen, nach zwei anderen unvollkommen spalten läfst) ist eine Feldspathart (s. Feldspath), welche zuerst von Berzelius chemisch untersucht und von diesem mit dem, jetzt nur noch wenig gebräuchlichen Namen Natronspodumen belegt wurde. Folgende Analysen zeigen die nähere chemische Zusammensetzung dieses Feldspaths.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Kieselerde	63,70	61,55	62,6	63,51	62,87	61,30
Thonerde	23,95	23,80	24,6	23,09	22,91	23,77
Eisenoxyd	0,50	—	0,1	—	1,89	0,36
Kalkerde	2,05	3,18	3,0	2,44	3,61	4,78
Talkerde	0,65	0,80	0,2	0,77	Spur	—
Natron	8,11	9,67	8,9	9,37	8,16	8,50
Kali	1,20	0,38	—	2,19	1,39	1,29
	100,16	99,38	99,4	101,37	100,83	100,00

(1) Oligoklas von Danvikstull, nach Berzelius; (2) O. von Ytterby, n. Demselben; (3) O. aus dem Arriège-Departement, n. Laurent; (4) krystallisirter O. von Arendal, n. Hagen; (5) derselbe, nach Scheerer; (6) Sonnenstein (Aventurin-Feldspath) von Tvedestrand, n. Demselben. Die von Berzelius für den Oligoklas auf-

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. XXXV, S. 306.

gestellte Formel: $NaO . SiO_3 + Al_2O_3 . 2SiO_3$, entspricht einer Zusammensetzung von:

Kieselerde	62,64
Thonerde	23,23
Natron	14,13
	100,00

Der Sonnenstein (6) ist ein durchsichtiger Oligoklas mit eingesprengten, mikroskopisch kleinen Eisenglanzkrystallen (hexagonalen Tafeln) von solcher Dünnheit und Anzahl, daſs die ganze Masse des Feldspathes dadurch roth gefärbt erscheint und das bekannte flimmernde Farbenspiel hervorbringt. Man benutzt denselben als Schmuckstein.

In neuester Zeit hat es sich herausgestellt[1]), dass mehrere Mineralien für Oligoklas gehalten worden sind, welche durch ihre chemische Zusammensetzung diesem Minerale zwar zur Seite stehen, gleichwohl aber als besondere Species betrachtet werden müssen. Es sind dies namentlich folgende.

Der Loxoklas, von Hammond in New-York, wurde von Breithaupt als ein orthoklastischer gelblichgrauer bis weiſslicher Feldspath mit einem specif. Gew. = 2,61 — 2,62 erkannt, und von Plattner[2]) zusammengesetzt gefunden aus:

	(7)
Kieselerde	63,50
Thonerde	20,29
Eisenoxyd	0,67
Kalkerde	3,22
Talkerde	Spur
Natron	8,76
Kali	3,03
Fluorkiesel, Wasser	1,23
	100,70

Dies entspricht einem Sauerstoff-Verhältnisse von:

$$\begin{matrix} SiO_3 & R_2O_3 & RO \\ 32,97 : & 9,68 : & 3,25, \end{matrix}$$

welches nicht zur Sauerstoff-Proportion des Oligoklases = 9 : 3 : 1, sondern zur Proportion 10 : 3 : 1 führt. Nach letzterer müſsten die gefundenen Sauerstoffmengen nämlich betragen:

$$32,97 : 9,90 : 3,30,$$

während die Proportion 9 : 3 : 1 erfordern würde:

$$32,97 : 10,99 : 3,66.$$

Der Loxoklas ist folglich eine Feldspathspecies, welche aus 10 Atomen SiO_3, 3 Atomen Al_2O_3 und 3 Atomen RO besteht, und daher betrachtet werden kann, als zusammengesetzt aus 2 At. Oligoklas und 1 At. Albit. Setzt man nämlich

[1]) Th. Scheerer, über Pseudomorphosen nebst Beiträgen u. s. w., in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 1.

[2]) Annal. der Physik, Bd. 67, S. 419.

Oligoklas $= RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3 = 3SiO_3 + Al_2O_3 + RO$,
Albit $= RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3 = 4SiO_3 + Al_2O_3 + RO$,
so wird die Formel des
Loxoklas $= 2(RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3) + (RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3$
$= 10SiO_3 + 3Al_2O_3 + 3RO$,
und die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung:

Kieselerde	64,79
Thonerde	21,89
Natron	13,32
	100,00

Von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie der Loxoklas, und daher vielleicht identisch mit diesem, sind folgende beiden Feldspäthe.

	(8)	(9)
Kieselerde . . .	64,25	64,30
Thonerde	22,24	22,34
Eisenoxyd	0,54	—
Kalkerde	2,57	4,12
Talkerde	1,14	—
Natron	7,98	9,01
Kali	1,06	—
	99,78	99,77

(8) Grünlichweisser Feldspath aus einem Granit, welcher Gänge im Serpentin bildet, von Schaitansk am Ural, nach Bodemann; (9) Feldspath aus einem Granitgeschiebe der Flensburger Gegend, von 2,65 specif. Gew., nach Wolff.

Der Oligoklas-Albit von Snarum in Norwegen [1]) ist ein Feldspath von 2,59 specif. Gew. und folgender Zusammensetzung:

	(10)
Kieselerde	66,83
Thonerde	19,90
Eisenoxyd	0,39
Manganoxyd	0,20
Kalkerde	1,56
Talkerde	0,39
Natron	10,13
Wasser	0,25
	99,65

Hieraus sich ergebendes Sauerstoff-Verhältniss:

$$SiO_3 \quad Al_2O_3 \quad RO$$
$$= 34,70 : 9,47 : 3,20.$$

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:

$$= 34,70 : 9,45 : 3,15.$$

Der Oligoklas-Albit besteht also aus 11 At. SiO_3, 3 At. Al_2O_3 und 3 At. RO, was sich ausdrücken läfst durch 1 At. Oligoklas + 2 At. Albit, also durch die Formel:

$$(RO.SiO_3 + Al_2O_3.2SiO_3) + 2(RO.SiO_3 + Al_2O_3.3SiO_3)$$
$$= 11SiO_3 + 3Al_2O_3 + 3RO.$$

[1]) Th. Scheerer in Annal. der Physik, Bd. 89, S. 16.

Eine gleiche Zusammensetzung hat ein von Redtenbacher[1]) analysirtes albitähnliches Mineral aus Pennsylvanien, welches im Mittel aus drei Analysen das Sauerstoff-Verhältniss

34,89 : 9,17 : 3,33

giebt. Auch scheint der glasige Feldspath von Dransfeld bei Göttingen, nach Schnedermann[2]), eine ähnliche chemische Constitution zu besitzen. Die Sauerstoff-Proportion desselben

33,70 : 10,03 : 3,07

weicht jedoch in ihrem der Thonerde entsprechenden Gliede um etwa $^3/_4$ Proc. von der nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechneten Sauerstoffmenge ab. — Der Oligoklas-Albit von Snarum ist dadurch merkwürdig, dass er als Paramorphose (s. d.) in der Form des Skapolith (s. d.) auftritt.

Als Oligoklas-Orthoklas müssen wir einen von Delesse[3]) analysirten orthoklastischen Feldspath aus dem Syenit der Vogesen bezeichnen, welcher ein specif. Gew. von 2,55 hat und besteht aus:

	(11)
Kieselerde	64,26
Thonerde	19,27
Eisenoxyd	0,50
Kalkerde	0,70
Talkerde	0,77
Natron	2,88
Kali	10,58
Glühverlust	0,40
	99,36

Durch die Analyse gefundenes Sauerstoff-Verhältniss:

$$SiO_3 \quad Al_2O_3 \quad RO$$
$$= 33{,}38 : 9{,}15 : 3{,}01.$$

Nach der Proportion 11 : 3 : 1 berechnetes Sauerstoff-Verhältniss:

$$= 33{,}38 : 9{,}11 : 3{,}04.$$

Der Oligoklas-Orthoklas lässt sich also aus 1 At. Oligoklas und 2 At. Orthoklas zusammengesetzt betrachten. —

Unter dem Namen eines Oligoklases ist neuerlich ein Feldspath aus dem Kinzigthale von J. Moser[4]) analysirt worden. Seine Zusammensetzung:

	(12)
Kieselerde	58,20
Thonerde	23,47
Kalkerde	6,80
Talkerde	0,50
Natron	7,95
Kali	2,85
	99,77

[1]) Annal. der Physik, Bd. 52, S. 468.

[2]) Stud. d. Gött. Ver. Bd. 5, Hft. 1. — Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 55.

[3]) Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 216.

[4]) Annal. der Chemie, Bd. 85, Hft. 1, S. 97.

entspricht einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$30{,}0 : 10{,}9 : 4{,}5$$

annähernd = 30 : 10 : 5 = 6 : 2 : 1, woraus sich die Formel

$$3RO.2SiO_3 + 2(Al_2O_3.2SiO_3)$$

bilden läſst. Dies ist dieselbe Formel, welche nach Hermann [1]) einem von Breithaupt unterschiedenen feldspathartigen Mineral von Arendal, dem Hyposklerit, zukommt. Dieser Feldspath ist, wie der Oligoklas, triklinoëdrisch, und sein specif. Gew. = 2,66. Seine Zusammensetzung fand Hermann:

	(13)
Kieselerde	56,43
Thonerde	21,70
Eisenoxyd	0,75
Manganoxydul	0,39
Cer- und Lanthanoxyd	2,00
Kalkerde	4,83
Talkerde	3,39
Natron	5,79
Kali	2,65
Glühverlust	1,87
	99,80

Sauerstoff-Verhältniss:

$$\begin{matrix} SiO_3 & Al_2O_3 & RO \\ = 29{,}27 : & 10{,}35 : & 4{,}96 \end{matrix}$$

Wenn das Auftreten von Cer- und Lanthanoxyd in diesem Feldspath von keiner Beimengung eines orthitartigen Minerals herrührt, so wäre es das erste Beispiel dieser Art. —

Das Geschlecht der Feldspäthe oder Felsite, welches früher eine in ihren Umrissen so scharf gezeichnete Gruppe bildete, hat sich in neuerer Zeit immer mehr und mehr verzweigt und dadurch theilweise von der Schärfe jener Umrisse eingebüſst. Durch den Loxoklas, Oligoklas-Albit, Oligoklas-Orthoklas, Hyposklerit u. a. hat dasselbe einen neuen Zuwachs erhalten, wodurch sich der Stammbaum der gesammten Felsite gegenwärtig etwa folgendermaaſsen gestaltet.

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 46, S. 396.

Erste Gruppe.

Name der Species.	Formel [1]).	Atom-Verh. $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$	Bestandtheile von $\dot{R}$ [2]) $\dot{H}$ in Proc.	Specif. Gew.	Krystall-Form [3]).
Anorthit	$\dot{R}^3\dddot{Si}+3\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 4	$\dot{Ca}$ — $\dot{Mg}$, $\dot{K}$, $\dot{Na}$	2,76	plagiokl.
Diploit (Latrobit)	—	—	$\dot{Ca}$, $\dot{K}$ — $\dot{Mn}$, $\dot{Mg}$, ($\dot{H}$). (2 Proc.)	2,7—2,8	—
Indianit(?)	—	—	$\dot{Ca}$ — $\dot{Na}$, ($\dot{H}$). (1 Proc.)	2,67	—
Amphodelit } (a) [4])	$\dot{R}^2\dddot{Si}+2\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 4½ (= 2 : 2 : 3)	$\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ — $\dot{Fe}$, ($\dot{H}$). (1¾ Proc.)	2,76	—
Polyargit } (a)	—	—	$\dot{K}$, $\dot{Ca}$, ($\dot{H}$) — $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$. (5⅓ Proc.)	2,75	—
Roselan } (a)	—	—	$\dot{K}$, ($\dot{H}$), $\dot{Ca}$ — $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$. (6½ Proc.)	2,72	—(?)
Thjorsauit (Anorthit v. Selfjall)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2+3\dddot{R}\dddot{Si}$	3 : 3 : 5	$\dot{Ca}$ — $\dot{Na}$, $\dot{Mg}$, $\dot{K}$.	2,69	—(?)
Barsowit	—	—	$\dot{Ca}$ — $\dot{Mg}$.	2,74—2,75	—(?)
Bytownit	—	—	$\dot{Ca}$, $\dot{Na}$ — $\dot{Mg}$, ($\dot{H}$). (2 Proc.)	2,80	—(?)
Felsit v. Siebenlehn (b) . . .	—	—	$\dot{Ca}$, $\dot{Na}$ — ($\dot{H}$). (1¼ Proc.)	2,70	—(?)
Vosgit (c)	—	—	$\dot{Ca}$, $\dot{Na}$, $\dot{K}$ — $\dot{Mg}$, ($\dot{H}$). (3¼ Proc.)	2,77	—

[1]) Der Raumersparung und leichteren Uebersicht wegen sind hier die mineralogischen Formeln angeführt.

[2]) Die Hauptbestandtheile von $\dot{R}$ befinden sich vor, die in geringerer Menge vorhandenen Bestandtheile hinter dem trennenden Striche. In der Klammer ist der procentische Wassergehalt der betreffenden Felsite angegeben.

[3]) Plagiokl. (plagioklastisch) ist = triklinoëdrisch, in einigen Fällen vielleicht diklinoëdrisch; orthokl. = monoklinoëdrisch.

[4]) Die eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf die der tabellarischen Uebersicht angehängten Anmerkungen.

Labrador	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 3 : 6	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}$	2,68—2,74	plagiokl.
Silicit (?)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Fe} - (\dot{\bar{H}})$ (2/3 Proc.)	2,67	—(?)
Labrador v. Belfahy, Morea, Botzen und Tyveholm (*d*)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K} - \dot{Fe}, \dot{Mn}, (\dot{\bar{H}})$. (3/4—2 1/2 Proc.)	2,72—2,88	—
Rhyakolith (*e*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{K} - \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe}$.	2,68	orthokl.
Albitähnliches Mineral v. Pissoje, Columbien (*f*)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^4 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 3 : 7	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, \dot{Fe}$.	2,64	plagiokl.
Labradorähnl. Mineral v. Baumgarten, Schlesien (*g*)	$2\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}^2\dddot{Si}^3$	3 : 3 : 7 1/2 (= 2 : 2 : 5)	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{Mg}$.	?	—
Andesin } (*h*)	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^2$	3 : 3 : 8	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,67	—
Andesin a. d. Vogesen } (*h*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}, (\dot{\bar{H}})$. (1 1/4 Proc.)	2,65—2,68	—
Saccharit } (*h*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}, (\dot{\bar{H}})$. (2 1/4 Proc.)	2,67	—
Oligoklas	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^2$	3 : 3 : 9	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,64—2,68	—
Kalkoligoklas (Hafnefjordit) v. Sala und Island (*i*)	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, \dot{Mg}$.	2,69—2,73	—
Loxoklas (*k*)	$2(\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^2) + (\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^3)$	3 : 3 : 10	$\dot{Na}, \dot{Ca}, \dot{K} - \dot{Mg}$.	2,61	orthokl.
Feldspath v. Schaitansk (*l*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca} - \dot{Mg}, \dot{K}$.	?	—(?)
Feldspath v. Flensburg (*m*)	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca}$.	2,65	—(?)

Name der Species.	Formel.	Atom-Verh. $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$	Bestandtheile von $\dot{R}$. $\dot{H}$ in Proc.	Specif. Gew.	Krystall-Form.
Oligoklas-Albit (*n*) . . .	$(\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^2)$ $+ 2(\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^3)$	3 : 3 : 11	$\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$ $\dot{Mg}$.	2,59	plagiokl. (?)
Albitähnl. Feldspath v. Pennsylvanien	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$, $\dot{Ca}$.	?	— (?)
Glasiger Feldspath v. Dransfeld (?)	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$.	?	— (?)
Albit v. Lancaster-County und Unionville (*o*)	—	—	$\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	—
Oligoklas-Orthoklas (*p*) .	—	—	$\dot{K}$ — $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,55	orthokl.
Albit	$\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^3$	3 : 3 : 12	$\dot{Na}$ — $\dot{K}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	plagiokl.
Albit-Orthoklas v. Gotthard und Fredriksvärn	—	—	$\dot{Na}$, $\dot{K}$.	?	— (?)
Orthoklas	—	—	$\dot{K}$ — $\dot{Na}$, $\dot{C}$.	2,55	orthokl.
Baulit (*q*)	$\dot{R}\,\dddot{Si}^2 + \dddot{R}\,\dddot{Si}^6$	3 : 3 : 24	$\dot{K}$, $\dot{Na}$ — $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$.	2,62	—

Zweite Gruppe.

Linseit } (r)	$\dot{R}^3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 3	$\dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Na}, Fe, (\dot{H})$. (7 Proc.)	2,80	plagiokl.
Lepolith }	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe} - \dot{Na}, (\dot{H})$. ($1\frac{1}{2}$ Proc.)	2,76	—
Porzellanspath	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 4	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, (\dot{H})$. ($1\frac{1}{4}$ Proc.)	2,68	— (?)
Couzeranit	$3\dot{R}\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 2 : 5	$\dot{Ca}, \dot{K}, \dot{Na} - \dot{Mg}$.	2,69	orthokl.
Hyposklerit	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}^2$	3 : 2 : 6	$\dot{Na}, \dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{K} - \dot{Ce}, (\dot{H})$. ($1\frac{3}{4}$ Proc.)	2,66	plagiokl.
Oligoklas a. d. Kinzigthal (*s*) .	—	—	$\dot{Na}, \dot{Ca}, \dot{K} - \dot{Mg}$.	?	—
Labrador v. Corsica (*t*) . . .	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 4\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	3 : 4 : 6	$\dot{Ca}, \dot{Na} - \dot{K}, \dot{Mg}, (\dot{H})$. ($\frac{1}{2}$ Proc.)	2,74	orthokl.
Labrador v. Vesuv (*u*) . . .	—	—	$\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K}, \dot{Mg}$.		— (?)

(*a*) In Bezug auf die chemische Constitution dieser drei verwandten Mineralien ergeben die betreffenden Analysen Folgendes.

	Sauerstoff-Verhältnifs.			Wassergehalt.
	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$	
Amphodelit (n. Nordenskjöld).	= 23,77	: 16,55	: 5,68	1,85 Proc.
Polyargit (n. Svanberg).	= 22,93	: 16,40	: 5,02	5,92 »
Roselan (n. Demselben).	= 23,33	: 16,37	: 4,86	6,53 »
Berechnet n. d. Verhältnifs $4^1/_2:3:1$	= 24,00	: 16,00	: 5,33	

Es stehen also

Amphodelit . . Polyargit, Roselan

hinsichtlich eines Gehaltes an basischem Wasser (s. Isomorphismus, polymerer, und Wasser, basisches) in demselben Verhältnisse zu einander wie:

Cordierit . . Aspasiolith.
Olivin Serpentin.
Arfvedsonit . Krokydolith, Anthophyllit
Augit Diallag.
Tremolit . . . Faserig krystallin. Talk v. St. Gotthard.
Harter Malakolith Weicher Malakolith. [1]

und — nach den betreffenden Daten in der obigen tabellarischen Uebersicht der Feldspäthe — ferner wie:

Thjorsauit . . Vosgit.
Labrador . . Labrador v. Belfahy u. s. w.
Andesin . . . Saccharit(?), Andesin a. d. Vogesen.
Lepolith(?) . . Linseit.

Ferner ist es von Interesse, dafs das Formel-Schema des Amphodelit, Polyargit und Roselan mit dem des Nephelin übereinstimmt, woraus zu folgen scheint, dafs die Verbindung $\dot{R}^2 \dddot{Si} + 2 \dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$ dimorph ist. Jedoch läfst die verschiedene Beschaffenheit von $\dot{R}$ in jenen Feldspäthen und im Nephelin diesen Schluss nicht mit Sicherheit zu.

(*b*) Aus Klaproth's Analyse (dessen Beiträge IV, S. 259; Rammelsberg's Handwrtrb. S. 381) ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältnifs des Felsit von Siebenlehn:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$	
	26,48	: 14,77	: 4,59	(1,25 Proc. $\dot{H}$)
Berechnet	25,50	: 15,30	: 5,10	

(*c*) Das Sauerstoff-Verhältnifs des Feldspaths von Ternuay ist nach der Analyse von Delesse:

	$\dddot{Si}$	$\ddot{R}$	$(\dot{R})$	
	25,44	: 15,00	: 5,28	(3,15 Proc. $\dot{H}$)
Berechnet	25,00	: 15,00	: 5,00	

[1] Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus, S. 45—47, 62, 88.

(*d*) Die Sauerstoff-Verhältnisse dieser Feldspäthe (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 125) sind nach Delesse:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$(\dot{R})$	
Feldsp. v. Belfahy	27,48 :	13,18 :	4,51	(2,28 Proc. $\dot{\bar{H}}$)
Feldsp. v. Morea	27,64 :	13,07 :	4,86	(2,51 » »)
Feldsp. v. Botzen	27,66 :	13,42 :	4,55	(0,95 » »)
Feldsp. v. Tyveholm	28,94 :	12,31 :	4,30	(0,77 » »)
Berechnet	27,00 :	13,50 :	4,50	

Es ist hierbei zu beachten, dafs der Feldspath von Tyveholm bei Christiania (aus einem Grünsteinporphyr-Gange daselbst) niemals ganz rein vorkommt, sondern stets mehr oder weniger mit fremden Gemengtheilen durchwachsen ist, was das Resultat der Analyse unsicher machen dürfte.

(*e*) G. Rose (Mineralsystem S. 88) hält es vor der Hand nicht für ausgemacht, dafs der Rhyakolith die Formel des Labrador besitzt, da der glasige Feldspath vom Vesuv, welchen er analysirte, vielleicht etwas Nephelin beigemengt enthielt.

(*f*) Man sehe Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 7.

(*g*) Das labradorähnliche Mineral von Baumgarten in Schlesien (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. I, S. 87; Annalen der Physik, Bd. 52, S. 473) giebt, nach zwei Analysen von Varrentrapp, das Sauerstoff-Verhältnifs:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$
	30,27 :	11,78 :	4,40
Berechnet	30,00 :	12,00 :	4,00

was einem Atom-Verhältnifs von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}} : \dddot{Si} = 3 : 3 : 7^1/_2$ sehr nahe kommt.

(*h*) Der Andesin hat die Formel — oder vielmehr das Formel-Schema — des Leucit. Von einer Dimorphie kann jedoch hier wohl nicht die Rede seyn, da $\dot{R}$ bei letzterem Mineral gänzlich aus $\dot{K}$ besteht. — Der Andesin aus den Vogesen enthält, nach Delesse, 0,98—1,27 Proc. $\dot{\bar{H}}$. — Das aus Schmidt's Analyse des Saccharit (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. II, S. 124) sich ergebende Sauerstoff-Verhältnifs schwankt zwischen 1 : 3 : 8 und 1 : 3 : $7^1/_2$.

(*i*) Svanberg's Analyse des Kalkoligoklases von Sala (Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 171) führt zur Sauerstoff-Proportion $\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R} = 31,0 : 11,13 : 3,64$; Forchhammer's Analyse des Hafnefjördit (ebendas. Supplem. II, S. 107) zur Proportion 31,83 : 10,89 : 3,25. Vielleicht ist letzteres Mineral wasserhaltig. Die Analyse gab 1,32 Proc. Verlust.

(*k*) Unter den oben angeführten Analysen s. d. Analyse (7).

(*l*) S. d. Analyse (8).

(*m*) S. d. Analyse (9).

(*n*) S. d. Analyse (10).

(*o*) Nach den Analysen von Brush und Weld (Dana's *System o Min.* 3. *Ed.*, *p.* 331).

(*p*) S. d. Analyse (11).

(*q*) S. Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 22.

(*r*) Hermann (ebendas. S. 143) fand das Sauerstoff-Verhältnifs des krystallisirten Linseit von Orrijerfvi:

	$\dddot{Si}$	$\ddot{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{\bar{H}}$	
	21,90 :	14,93 :	5,07 :	6,22	(7,00 Proc. $\dot{\bar{H}}$)
			($\dot{R}$)		
=	21,90 :	14,93 :	7,14		
Berechnet n. d. Verh. 3 : 2 : 1 =	21,90 :	14,60 :	7,30		

Hieraus ergiebt sich die oben für den Linseit aufgestellte Formel. — Die Sauerstoff-Proportion des Lepolith von Orrijerfvi, ebenfalls nach Hermann's Analyse, ist — unter Annahme, dass das im Mineral enthaltene Eisen als Oxydul, = 3,60 Proc., vorkommt — gleich:

	$\dddot{Si}$	$\ddot{\bar{R}}$	($\dot{R}$)	
	22,05 :	15,45 :	7,05	(1,50 Proc. $\dot{\bar{H}}$)
Berechnet n. d. Verh. 3 : 2 : 1 =	22,00 :	14,67 :	7,33	

führt also zu derselben Formel wie Linseit. Man sehe oben die Anmerkung (*a*).

(*s*) S. d. Analyse (12).

(*t*) S. Rammelsberg's Handwrtrb. Supplem. IV, S. 127.

(*u*) Ebendas. Bd. 1, S. 379.

Alle in der vorstehenden Zusammenstellung aufgeführten Mineralien, soweit die Beobachtungen hierüber Auskunft geben, sind durch die bekannte eigenthümliche Krystallform der Feldspäthe — theils monoklinoëdrische, theils tri- und vielleicht auch diklinoëdrische Prismen von annähernd 120° — charakterisirt. Die specifischen Gewichte derselben liegen zwischen den Grenzen 2,55 und 2,80. Eine Unterscheidung der sämmtlichen Feldspäthe nach äusseren Charakteren wird durch diese Annäherungen wohl mehr als schwierig; in vielen Fällen ist die chemische Constitution hierzu unumgänglich nöthig. Aus dem Gesichtspunkte der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Feldspäthe in zwei Haupt-Gruppen bringen, nämlich nach den Atomen-Verhältnissen:

$$\dot{R} : \ddot{\bar{R}} : \dddot{Si} = 3 : 3 : m \quad . \quad . \quad . \quad \text{erste Gruppe,}$$

$$\text{und } \dot{R} : \ddot{\bar{R}} : \dddot{Si} = 3 : 2 : m' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{zweite Gruppe,}$$

wozu vielleicht noch eine Gruppe 3 : 4 : m'' kommt, welche aber vor der Hand nur wenig Repräsentanten besitzt. Jede der beiden Haupt-Gruppen giebt einen schlagenden Beweis von der Wahrheit des Gesetzes:

> »dafs Substanzen von der stöchiometrischen Form A + mB und A + nB unter gewissen Umständen als isomorphe (homöomorphe) auftreten, wobei m und n stets einfache rationale Zahlen sind.« (S. Bd. IV dieses Handwörterbuchs, S. 197, unter dem Artikel: Isomorphismus, polymerer).

Zugleich liefern mehrere Feldspäthe, wie oben — Anmerkung (*a*) — gezeigt wurde, neue Belege für das polymer-isomorphe Auftreten des basischen Wassers.

Endlich ist hier des erst in neuester Zeit ermittelten Factums zu

gedenken: »dafs die chemische Substanz des Anorthit, Thjorsauit, Labrador, Oligoklas, Oligoklas-Albit und Albit dimorph ist, indem sie, aufser in der Feldspathform, auch in der tetragonalen Form der Skapolithe aufzutreten vermag. (Th. Scheerer in den Annalen der Physik, Bd. 89, S. 1.)

Oligonspath wird von Breithaupt ein manganhaltiger Spatheisenstein genannt, dessen Zusammensetzung der Formel $3(FeO . CO_2) + 2(MnO . CO_2)$ entspricht. Specif. Gewicht = 3,71 — 3,75. Findet sich zu Ehrenfriedersdorf in Sachsen. *Th. S.*

Olinsäure syn. mit Oelsäure.

Olivenerz (Olivenit). Ein natürlich vorkommendes wasserhaltiges arsensaures Kupferoxyd, dessen Zusammensetzung von v. Kobell (1), Richardson (2), Hermann (3) und Damour (4) folgendermaafsen bestimmt wurde:

	(1)	(2)	(3)	(4)
Arsensäure . .	36,71	39,80	33,50	34,87
Phosphorsäure .	3,36		5,96	3,43
Kupferoxyd . .	56,43	56,65	56,38	56,86
Wasser	3,50	3,55	4,16	3,72
	100,00	100,00	100,00	98,88

Dies entspricht ziemlich nahe einer Verbindung von 1 At. AsO_5 (theilweise vertreten durch PO_5), 4 At. CuO und 1 At. HO, woraus sich zwei verschieden gruppirte Formeln, nämlich

$$4 CuO . AsO_5 + HO$$

$$\text{und } 3 CuO . AsO_5 + CuO . HO$$

ableiten lassen, von denen wohl die letztere die wahrscheinlichere seyn dürfte. Die hiernach berechnete Zusammensetzung ist, wenn der vierte Theil der Arsensäure durch Phosphorsäure ersetzt angenommen wird,

Arsensäure	31,78
Phosphorsäure . . .	6,57
Kupferoxyd	58,34
Wasser	3,31
	100,00

Der Olivenit besitzt eine rhombische Krystallform. Nicht selten sind die Krystalle langsäulenförmig bis nadelförmig, mitunter zu kugeligen und eierförmigen Aggregaten (an Malachit erinnernd) vereinigt. Seiner in der Regel olivengrünen Farbe verdankt das Mineral seinen Namen. Der vorzüglichste Fundort desselben ist die durch das Vorkommen verschiedener anderer Kupfererze ausgezeichnete Kupfergrube Redruth in Cornwall. Auch zu Rheinbreitenbach, Zinnwald und Nischne-Tagilsk ist Olivenerz angetroffen worden. — Der mit dem Olivenit isomorphe (homöomorphe) Libethenit (s. d.) ist ein wasserhaltiges phosphorsaures Kupferoxyd, welches nach demselben Formel-Schema wie der Olivenit zusammengesetzt zu seyn scheint. *Th. S.*

Olivenkupfer, eine ältere Benennung für Olivenerz s. d. *Th. S.*

Olivenit s. Olivenerz.

Olivenmalachit. Hemiprismatischer Olivenmalachit = Vauquelinit. Prismatischer Olivenmalachit = Olivenerz. Diprismatischer Olivenmalachit = Libethenit. Sämmtlich veraltete Mohs'sche Benennungen. *Th. S.*

Olivenöl s. Fette Bd. III, S. 102.

Olivenquarz, ein Quarz von olivengrüner Farbe [1]). *Th. S.*

Olivil. Zusammensetzung: $C_{12}H_9O_4$ (Pelletier) $O_{28}H_{18}O_{10}$, aus Wasser krystallisirt $C_{28}H_{18}O_{10} . 2HO$ (Sobrero [2]). Diesen Körper erhält man aus dem Oelbaumharze oder Olivengummi, indem man dasselbe erst mit Aether erschöpft und dann mit Alkohol auskocht. Beim Erkalten des letztern krystallisirt das Olivil aus. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es bildet weifse, strahlige, seideglänzende, plattgedrückte Nadeln oder ein stärkemehlartiges Pulver, ist geruchlos, schmeckt reizend bittersüfs, etwas aromatisch und schmilzt bei + 120⁰, ohne beim Erstarren zu krystallisiren. Die erstarrte amorphe Masse, nochmals erhitzt, schmilzt schon bei + 70⁰. Das beste Auflösungsmittel des Olivils ist kochender Alkohol. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem erfordert es 32 Theile, Aether nimmt nur eine Spur davon auf. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten und giebt mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag. Auch in concentrirter Essigsäure, in Oelen und Alkalien ist das Olivil löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird es in Oxalsäure und einen bittern Stoff zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Olivil mit blutrother Farbe, Wasser schlägt aus dieser Lösung einen dunkelrothen Körper nieder, welchen Sobrero Olivirutin genannt hat. Derselbe entsteht auch durch Behandlung des Olivils mit concentrirter Salzsäure. Er ist in Alkohol und Ammoniak mit violetter Farbe löslich und besteht aus C 68 — 69, H 5,9 — 6,7, O 24,5 — 25,8. Bei der trockenen Destillation giebt das Olivil eine farblose, ölige, nach Nelken riechende Flüssigkeit, welche mit der Nelkensäure isomer ist und sich an der Luft bald zersetzt (Pyroolivilsäure). *Wp.*

Olivin [I.] (Peridot der französischen Mineralogen), ein besonders als Gemengtheil meteorischer Massen (s. Meteorsteine u. Meteorische Mineralien) und basaltischer Gebirgsarten bekanntes Mineral, welches sich in seinem normalen Zustande als ein Drittel-Silicat von Magnesia und Eisenoxydul $= 3(MgO, FeO) . SiO_3$ darstellt, und zwar mit vorherrschendem Magnesiagehalte. Mit dieser Zusammensetzung ist eine rhombische Krystallform verbunden: rhombische Säule von 130⁰ 2′, bei deutlicher brachydiagonaler und undeutlicher makrodiagonaler Spaltbarkeit. Durch das Auftreten isomorpher (homöomorpher) Bestandtheile wird jedoch das Gebiet dieser Species über jene Gränze erweitert. Indem wir die Art der in den Olivinen vorherrschenden Basen und ihre Gewichtsverhältnisse zu einander als Unterscheidungsmerkmale benutzen, gelangen wir zu folgender Classification.

[1]) Freieslebens geogn. Arbeiten, Bd. V, S. 146.

[2]) Annal. de Chim. et de Pharmac. LI, p. 182 ff. Journ. de Pharm. 1843 Avr. p. 286.

Magnesia-Olivin = $3 MgO . SiO_3$. Zu dieser Abtheilung dürften gehören: Forsterit, nach Children wesentlich aus Kieselerde und Magnesia bestehend, und wegen seiner Krystallform (rhombische Säule von 128° 54', jedoch mit basischer Spaltbarkeit) von Scacchi als eine Varietät des Olivins betrachtet. Besitzt Quarzhärte, ist farblos, stark glänzend und durchsichtig. Findet sich, begleitet von Augit und Spinell, in alten Auswürflingen des Vesuvs an der Somma. Olivin von Snarum, in dem bekannten Snarumer Serpentin (Norwegen) als seltene Einmengung vorkommend. Theils einzeln eingewachsene Körnchen, theils kleine Partien bildend, welche sich durch weifse Farbe, gröfsere Härte und Pelluciditât vom umgebenden Serpentin unterscheiden lassen. Nach einer Analyse von Heffter [1]) besteht dieses Mineral aus 41,93 Kieselerde, 53,18 Magnesia, 2,02 Eisenoxydul, 0,25 Manganoxydul, und 4,00 Wasser (101,38). G. Rose schreibt den Wassergehalt desselben einer mechanischen Beimengung von Serpentin zu, in welchem Fall etwa 30 Proc. Serpentin eingemengt seyn müssten.

Eisen-Magnesia-Olivin = $3 (MgO, FeO) . SiO_3$. Die am häufigsten vorkommende Olivinart; mit vorherrschendem, meist zwischen 40 und 50 Proc. betragendem Magnesia- und untergeordnetem, etwa 8 — 15 Proc. betragendem Eisenoxydul-Gehalte. Von der oben angegebenen normalen Krystallform (Säule von 130°) und Spaltbarkeit. Olivengrün bis pistaziengrün und spargelgrün, mitunter auch gelb. Glasglänzend, von muschligem Bruch, durchsichtig bis durchscheinend. Specif. Gewicht = 3,3 — 3,5. Härte wie die des Quarzes, auch wohl etwas geringer. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Von Salzsäure wird derselbe im feingepulverten Zustande, wiewohl etwas schwierig zersetzt; von Schwefelsäure leicht und vollständig. In Meteormassen und basaltischen Gesteinen auftretend, und zufolge neuerer Untersuchungen auch in einigen älteren plutonischen Gebirgsarten. In Bezug auf letztere Art des Vorkommens ist besonders der im Talkschiefer von Syssersk am Ural, zum Theil in Krystallen von beträchtlicher Gröfse angetroffene und von edlem Talk begleitete Olivin — der sogenannte Glinkit — anzuführen, welcher von Beck und Hermann analysirt wurde. Ferner gehört wahrscheinlich hierher ein Norwegischer Olivin (angeblich von Rögeland), welcher in einzelnen deutlichen Krystallen in einem Gemenge von weifsem Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer porphyrartig eingewachsen vorkommt [2]). Sein geringes specif. Gew. = 3,2 scheint einen geringen Eisengehalt anzudeuten; auch ist er nur lichtgrün gefärbt. Ferner soll in einem Hornblendegestein am Huronsee Olivin vorkommen. — Chrysolith hat man den wegen seiner schönen Farbe und Durchsichtigkeit zu Schmucksteinen angewendeten Eisen-Magnesia-Olivin genannt. Er kommt in losen Krystallen und Körnern meist aus dem Orient, besonders aus Ober-Aegypten. Die näheren Verhältnisse seines Vorkommens sind nicht bekannt. — Der Hyalosiderit aus dem Dolerit vom Kaiserstuhl im Breisgau, ist eine Olivinart, bei welcher es zweifelhaft bleibt, ob sie zum Eisen-Magnesia-Olivin oder zum Eisen-Olivin (von welchem weiter unten die Rede seyn wird) zu zählen sey. Nach Walchner besteht nämlich dieser Olivin aus 31,63 Kieselerde, 32,40 Magnesia, 28,49 Eisenoxydul, 0,48 Man-

[1]) Annal. der Physik, Bd. 82, S. 511.

[2]) Breithaupt's Handb. d. Mineralogie Bd. 3, S. 723.

ganoxydul, 2,21 Thonerde und 2,79 Kali. Er ist von dunkelbrauner Farbe und kommt im genannten Gesteine in kleinen, porphyrartig eingewachsenen Krystallen vor.

Kalk-Magnesia-Olivin = 3(MgO, FeO + CaO) . SiO_3. Nach Scacchi soll der Monticellit — in losen Blöcken körnigen Kalksteins, Auswürflingen des Vesuvs, an der Somma vorkommend — die chemische Zusammensetzung 3 (MgO + CaO) . SiO_3 haben. Er bildet kleine durchsichtige, farblose bis gelbliche Krystalle, welche im Wesentlichen die Olivin-Form besitzen, nach Brooke mit einigen Winkelabweichungen (das rhombische Prisma = 132° 54′). Nach Scacchi dagegen stimmen die Krystallwinkel an dem Mineral, welches er für Brooke's Monticellit hält und das von der angeführten Zusammensetzung ist, mit den Winkeln am gewöhnlichen Olivin (Chrysolith) sehr nahe überein. Dies lässt sich jedoch nicht gut in Uebereinstimmung bringen mit der Beschaffenheit eines anderen hierher gehörigen Minerals. Es ist dies der Batrachit Breithaupt's. Eine Analyse von Rammelsberg ergiebt die chemische Zusammensetzung desselben = 37,69 Kieselerde, 21,79 Magnesia, 2,99 Eisenoxydul, 35,45 Kalkerde und 1,27 Wasser, nahe entsprechend der obigen Formel. Nach Breithaupt aber besitzen die Prismen dieses, allerdings meist nur derb oder in undeutlichen Krystallen vorkommenden Minerals Winkel von annähernd 115° und 65° und sind parallel den Prismenflächen unvollkommen spaltbar. Da hier wohl jedenfalls nur von einer annähernden Isomorphie die Rede seyn kann, so könnte man sich vorstellen, dass jene Flächen nicht dem Hauptprisma, sondern einem brachydiagonalen Nebenprisma der Olivinform entsprächen. Findet sich mit Gehlenit und Kalkspath im körnigen Kalkstein am Rizoniberge in Tyrol. Farbe: licht grünlichgrau bis fast weifs. Specif. Gew. = 3,03.

Eisen-Olivin = 3 FeO . SiO_3. Von dieser Zusammensetzung scheint der Fayalit zu seyn, ein Mineral, welches sich auf der Azorischen Insel Fayal in losen Knollen und Bruchstücken unter Trachyttrümmern, am Fufse hoher Trachytfelsen, findet. Ein ganz ähnliches Mineral, dessen Zusammensetzung jener Formel noch näher kommt, wurde von Thomson analysirt; es ist aus dem Morne-Bergen im nördlichen Irland. Der Fayalit — mehr oder weniger deutlich blätterig, von bräunlich oder grünlich eisenschwarzer bis pechschwarzer Farbe, muschligem Bruch, unvollkommenem Metallglanz, zum Theil bunt angelaufen, magnetisch, undurchsichtig und von 3,88 — 4,14 specif. Gewicht — stimmt in seinen physischen Eigenschaften, nach Hausmann, ganz mit der krystallisirten Eisenfrischschlacke (s. Frischschlacke) überein, deren morphologische Aehnlichkeit mit Olivin durch Mitscherlich dargethan wurde. — Ein anderes hierher gehöriges Mineral ist der von A. Erdmann [1]) beschriebene und analysirte Eisen-Olivin von Tunaberg in Schweden, welcher als Gemengtheil einer gangförmig im Gneuse vorkommenden eigenthümlichen Gebirgsart, des Eulysit (Augit, Granat und Olivin), auftritt. Derselbe besteht aus 29,34 Kieselerde, 1,21 Thonerde, 54,71 Eisenoxydul, 8,39 Manganoxydul, 3,04 Magnesia und 3,07 Kalkerde, ist also eigentlich ein Mangan-Eisen-Olivin. Ueber die morphologischen Verhältnisse dieser interessanten Oli-

[1]) K. Vetensk. Akad. Handl. 1848, p. 15.

vinart wurde bisher nichts bekannt, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Mineral sich auch in dieser Beziehung den Olivinen anschliefst [1])

Eisen-Mangan-Olivin (?) = 3 (FeO + MnO) . SiO_3. Als ein solcher liefse sich der Knebelit betrachten, welcher die angegebene Zusammensetzung besitzt, dessen Krystallform jedoch nicht bekannt ist, da er nur in derben Partieen von unvollkommen muschligem Bruch und ohne Spur von Blätterdurchgängen angetroffen wurde. Er ist grau bis graulich weifs, auch röthlich, bräunlich und grünlich von Farbe, schimmernd bis matt, undurchsichtig und von einem specif. Gew. = 3,71. Sein Fundort ist unbekannt. — Der Tephroit, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung einen Mangan-Olivin darstellen würde, hat nach einigen Forschern eine tetragonale Krystallform, was jedoch von G. Rose in Zweifel gezogen wird. Endlich ist noch zu erwähnen, dass der Willemit = 3 ZnO · SiO_3 und der Troostit = 3(ZnO, MnO, MgO) . SiO_3 eine rhomboëdrische Krystallform besitzen, also nicht zum Olivingeschlechte gehören.

Für den mineralogischen Chemiker nicht minder von Interesse als diese Classification der Olivine nach ihren chemischen Hauptbestandtheilen, ist die Eintheilung derselben mit Hinsicht auf die geognostische Stellung der Gesteine, in denen sie angetroffen werden. In solcher Beziehung lassen sich besonders drei Classen von Olivinen unterscheiden, nämlich 1) Meteorische Olivine, 2) Basaltische oder vulcanische Olivine und 3) Plutonische Olivine, d. h. Olivine in älteren plutonischen Gebirgsarten. Von den als lose Körner oder Krystalle im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivinen bleibt es natürlich mitunter ungewiss, zu welcher dieser Classen sie gehören. In dem Folgenden ist, unter Zugrundelegung einer solchen Eintheilung, eine Uebersicht der vorzüglichsten Olivinanalysen gegeben.

Meteorische Olivine.	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. a. d. Pallas'schen Masse, n. Klaproth	41,00	38,50	18,50	—	—	—	—	98,00
2) Derselbe, n. Walmstedt	40,83	47,74	11,53	0,29	Spur	Spur	—	100,39
3) Derselbe, n. Stromeyer	38,48	48,42	11,19	0,34	—	0,18	—	98,61
4) Derselbe, n. Berzelius	40,86	47,35	11,72	0,43	—	—	SnO_2 0,17	100,53
5) O. a. d. Meteorm. v. Olumba, n. Stromeyer	38,25	49,68	11,75	0,11[2])	—	—	—	99,79
6) O. v. d. Meteorm. v. Atacama, n. Schmid	36,92	43,16	17,21	1,81	—	—	—	99,10

[1]) Auch den Tautolit hielt man früher für eine eisenreiche Olivinart. Breithaupt's neuere krystallometrische Untersuchung dieses Minerals macht es jedoch wahrscheinlich, dass dasselbe ein dem Bucklandit verwandter Epidot sey.

[2]) Nebst Spur von Chrom.

Vulcanische Olivine.	SiO	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. a. Böhmen, n. Walmstedt . . .	41,42	49,61	9,14	0,15	—	0,15	—	100,47
2) O. a. Vivarais, n. Demselben	41,44	49,19	9,72	0,13	0,21	0,16	—	100,85
3) O. v. M. Somma, n. Demselben	40,08	44,22	15,26	0,48	—	0,18	—	100,22
4) O. v. Giefsen, n. Stromeyer . . .	40,09	50,49	8,17	0,20	—	0,19	NiO 0,37	99,51
5) O. v. Kasalthoff, n. Demselben	40,45	50,67	8,07	0,18	—	0,19	0,33	99,89
6) O. v. Grönland, n. Lappe	40,00	43,09	16,21	0,55[1])	—	0,06	—	99,91
7) O. v. Fogo, n. Deville	40,19	35,70	15,27	2,27	5,12	0,80	—	99,35
8) O. v. Antuco, n. Domeyko	40,70	39,70	19,60	—	—	—	—	100,00
9) Hyalosiderit, n. Walchner	31,63	32,40	28,49	0,48	—	2,21[2])	KO 2,79	98,00
10) Fayalit v. Fayal, n. Fellenberg .	31,04	—	62,57	0,79	0,43	3,26	PbO 1,71[3])	100,12
11) Derselbe, n. C. G. Gmelin	24,93	—	65,84	2,94	—	1,84	CuO 0,60[4])	98,92
12) Derselbe v. Irland, n. Thomson . . .	29,60	—	68,73	1,78	—	—	—	100,11

Plutonische Olivine.	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3		Summa
1) O. v. Syssersk (Ural), n. Beck[5])	39,21	44,06	17,45	—	—	—	—	100,72
2) Derselbe, n. Hermann[5])	40,04	42,60	17,58	—	—	—	NiO 0,15	100,37
3) O. v. Snarum, n. Heffter[6])	41,93	53,18	2,02	0,25	—	—	HO 4,00	101,38
4) O. v. Tunaberg, n. A. Erdmann[7]) . .	29,34	3,04	54,71	8,39	3,07	1,21	—	99,76
5) Batrachit, n. Rammelsberg[8])	37,69	21,79	2,99	—	35,45	—	HO 1,27	99,19

Zu den plutonischen Olivinen gehört aufserdem der oben erwähnte Norwegische Eisen-Magnesia-Olivin und vielleicht auch der Monticellit[9]). Ferner ist hierbei eines von A. Erdmann beobachteten Olivin-Vorkommens zu Tunaberg in Schweden[10]) zu gedenken,

[1]) Nebst NiO und Spur CuO.

[2]) Nebst Spur von Chrom.

[3]) Nebst 0,32 CuO.

[4]) Nebst 2,77 einfach Schwefeleisen.

[5]) Siehe oben unter Eisen-Magnesia-Olivin.

[6]) S. o. unter Magnesia-Olivin.

[7]) S. o. unter Eisen-Olivin.

[8]) S. o. unter Kalk-Magnesia-Olivin.

[9]) S. o. ebendaselbst. Da die Kalksteinblöcke, in denen der Monticellit vorkommt, Auswürflinge des Vesuvs sind, so bleibt die vulcanische oder plutonische Bildung dieses Minerals natürlich in Frage gestellt.

[10]) Vetensk. Akad. Handl. 1848, S. 71.

welches nicht mit dem oben gedachten Vorkommen eines Eisen-Olivins (im Eulysit) daselbst zu verwechseln ist. Das hier in Rede stehende Mineral gehört, soweit die bisher angestellte Untersuchung darüber Aufschluss giebt, zum Eisen-Magnesia-Olivin, und findet sich in einem krystallinischen Kalkstein der Tunaberger Gegend. In diesem dem (Ur-) Gneuse eingelagerten Kalksteine sind Körner und kleine Partien eines dunkelgrünen Serpentins, sowie ein gelblich weifser Glimmer und lichtgrüner Chlorit eingesprengt. Theils mit diesem Serpentin verwachsen, theils aber auch — wiewohl weit seltener — in selbständigen kleinen Partieen (Körnern) findet sich jener gelblich oder grünlich gefärbte Olivin. Es ist dies also — neben dem Vorkommen des Olivin in dem bekannten Snarumer Serpentin — das zweite Beispiel von dem Zusammenvorkommen des Serpentin mit Olivin. Diese sowohl in chemisch mineralogischer als in geognostischer Beziehung interessante Thatsache wird uns weiter unten Stoff zu einigen Betrachtungen geben.

Was die Zusammensetzung der, in losen Körnern und Krystallen, im Sande einiger Gegenden vorkommenden Olivine (von mehr oder weniger zweifelhafter Bildungsart) betrifft, so stehen uns hierüber hauptsächlich nur folgende Analysen zu Gebote:

	SiO_3	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	NiO	Summa
1) Orientalischer Chrysolith, n. Klaproth	39,00	43,50	19,00	—	—	—	101,50
2) Derselbe, n. Stromeyer	39,73	50,13	9,19	0,09	0,22	0,32	99,68
3) Olivin v. d. Iserwiese, n. Walmstedt	41,54	50,04	8,66	0,25	0,06	—	100,55

In Betreff der chemischen Constitution der Olivine überhaupt ist hier noch die Thatsache einzuschalten, dass man in einigen Olivinen Spuren von Phosphorsäure, mitunter auch von Fluor [1]) angetroffen hat.

Durch Combination der zuvor gegebenen beiden Entheilungsarten der Olivine gelangen wir zu folgendem Resultate.

Die meteorischen Olivine, aus allen bisher näher untersuchten olivinhaltigen Meteormassen sind:

Eisen-Magnesia-Olivine.

Unter den vulcanischen Olivinen wurden angetroffen:

Eisen-Magnesia-Olivine (der zahlreichsten Fundstätten),
Eisen-Olivin (Fayalit),
Magnesia-Olivin (Forsterit).

Als plutonische Olivine sind uns bis jetzt bekannt:

Eisen-Magnesia-Olivine (von Syssersk, Rögeland und Tunaberg; am letzteren Orte begleitet von Serpentin).
Eisen-Olivin (ein Eulysit von Tunaberg),
Magnesia-Olivin (von Snarum; begleitet von Serpentin),
Magnesia-Kalk-Olivine (Batrachit und Monticellit?).

Die plutonischen Olivine können wiederum in zwei Abtheilungen gebracht werden, je nachdem dieselben nämlich in abnormen (unge-

[1]) A. Erdmann l. c. p. 74.

schichteten) krystallinischen Gesteinen oder in geschichteten krystallinischen Gebirgsarten auftreten. Hierbei stellt sich Folgendes heraus.

In abnormen plutonischen Gesteinen finden sich:

1) Eisen-Magnesia-Olivin von Rögeland in Norwegen (in einem aus Labrador, Almandin und schwarzem Glimmer bestehenden Gestein).
2) Eisen-Olivin von Tunaberg (im Eulysit, einem Gemenge von Augit, Granat und Olivin) [1].

In geschichteten plutonischen Gesteinen kommen vor:

1) Eisen-Magnesia-Olivin von Syssersk (im Talkschiefer; begleitet von krystallinisch blätterigem Talk);
2) Eisen-Magnesia-Olivin von Tunaberg (im krystallinischen Kalkstein; begleitet von Serpentin und Chlorit);
3) Magnesia-Olivin von Snarum (in einem dem Gneuse eingelagerten Serpentin).
4) Magnesia-Kalk-Olivin, Batrachit, von Rizoniberg in Tyrol im krystallinischen Kalkstein, begleitet von Gehlenit).

Der in Bezug auf seine Bildungsart zweifelhafte und überdies noch nicht näher chemisch untersuchte Monticellit ist hier aufser Betracht gelassen. In Betreff der übrigen plutonischen Olivine ergiebt sich die wichtige Thatsache: dass alle bisher in geschichteten plutonischen Gesteinen angetroffenen Olivine von wasserhaltigen Magnesia-Silicaten (Talk, Chlorit, Serpentin) oder von wasserhaltigem Magnesia-Kalk-Silicat (Gehlenit) begleitet sind. Zugleich ist dabei zu berücksichtigen, dass der Magnesia-Kalk-Olivin (Batrachit) vom Rizoniberge selbst wasserhaltig ist, und der Magnesia-Olivin von Snarum (s. oben) vielleicht ebenfalls. (Der Olivin von Rögeland wurde bisher nur krystallographisch untersucht.)

Das Vorkommen sämmtlicher Olivinarten ist, wie es durch deren chemische Constitution — als Drittel-Silicate — bedingt wird, an quarzfreie, magnesiahaltige (oder eisenreiche) Gesteine gebunden. Selbst das Auftreten höher silicirter Verbindungen, wie z. B. Orthoklas, Albit u. a., scheint der Entwickelung des Olivin, in unmittelbarer Nähe solcher Silicate, ein Hinderniss gewesen zu seyn. Daraus ergiebt sich die Häufigkeit des Olivinvorkommens in den basaltischen Gesteinen und die verhältnissmäfsige Seltenheit desselben in älteren (kieselerdereicheren) Gebirgsarten. —

Bei der oben gegebenen Uebersicht verschiedener Olivin-Analysen wurde nur auf solche Olivine Rücksicht genommen, welche die normale Zusammensetzung eines Drittel-Silicates haben, oder doch nur so wenig davon abweichen, dass die Differenz irgend einem unwesentlichen Umstande zugeschrieben werden kann. Bei den folgenden Olivinen aber ist diese Abweichung zu grofs, um unbeachtet zu bleiben.

[1]) Die richtige Stellung dieses Olivins ist schwer zu bestimmen, indem man den Eulysit mit fast noch gröfserem Rechte zu den basaltischen als zu den plutonischen Gesteinen zählen kann.

	SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Cr_2O_3	HO	Summa
1) O. aus einer Meteormasse von Grimma, nach Stromeyer .	61,88	25,83	9,12	0,31 [1])	—	0,33	0,45	97,92
2) O. aus dem Basalt von Unkel, nach Klaproth.	50,00	38,50	12,00	—	0,25	—	—	100,75
3) O. aus dem Basalt vom Karlsberg (Habichtswald), nach Demselben	52,00	37,75	10,75	—	0,12	—	—	100,62

Der erstgenannte meteorische Olivin giebt das Sauerstoff-Verhältniss $SiO_3 : RO = 32,1 : 12,6$. Berücksichtigt man aber den bei der Analyse stattgefundenen Verlust von mehr als 2 Proc., und nimmt man an — was das Wahrscheinlichste ist — dass derselbe in Magnesia bestehe, so verändert sich jenes Verhältniss zu 32,1 : 13,4, kommt also der Proportion 32 : 14,2 nahe, welche der Amphibol-Formel

$$RO \,.\, SiO_3 + 3RO \,.\, 2SiO_3$$

entspricht. — Die basaltischen Olivine von Unkel und Karlsberg führen zu den Sauerstoff-Proportionen von respective 26 : 18 und 27 : 17,5. Aus anderen Olivinanalysen von Klaproth (s. oben) ergiebt sich, dass dieser Chemiker die Kieselerde stets annähernd richtig, Magnesia und Eisenoxydul aber stets unrichtig bestimmt hat, indem die von ihm angewendete analytische Methode eine sehr beträchtliche Menge Magnesia unabgeschieden beim Eisenoxyd liefs. Bringt man dies in ungefähren Anschlag, so verändern sich jene beiden Sauerstoff-Verhältnisse zu ungefähr 26 : 19 und 27 : 18,5, nähern sich also 26 : 19, d. h. 4 : 3, entsprechend einem Atom-Verhältniss von 4 : 9 und einer Formel:

$$2(3RO \,.\, SiO_3) + 3RO \,.\, 2SiO_3,$$

welche eine Combination von 2 Atomen Olivin und 1 Atom Augit darstellt.

Wenn spätere Untersuchungen es zweifellos machen sollten, dass diese problematischen Olivine wirklich die morphologischen Charaktere des normalen Olivins besitzen, so würde daraus ein neuer Beleg für die wichtige Thatsache folgen: dass auch anders zusammengesetzte Substanzen als $3RO \,.\, SiO_3$ in der Olivinform zu krystallisiren vermögen. Diese Thatsache wird unter Anderem durch ein Mineral aufser Zweifel gestellt, dessen krystallographische und chemische Verhältnisse wir neuerlich sehr gründlich kennen gelernt haben. Es ist dies der, dem Olivin in so mancher Beziehung verwandte Humit.

Der Humit ist nach Rammelsberg's Untersuchung [2]) eine Verbindung von

$$4MgF \,.\, SiF_3 + n(4MgO \,.\, SiO_3)$$

und es sind bis jetzt drei Arten (Typen) einer solchen Verbindung bekannt, in welchen n respective = 27, 18 und 36 ist. Nach Scacchi kommt jeder dieser Typen ein besonderer Complex von Krystallflächen

[1]) In Rammelsberg's Handwörterbuch und in mehreren mineralogischen Lehr- und Handbüchern steht 9,31 MnO. Dann würde aber die Summe der Bestandtheile nicht, wie stets angegeben, 97,92, sondern 106,92 betragen.

[2]) Rammelsberg's Handwörterb. Supplem. V, S. 135.

zu, doch sind alle drei Krystallgestalten **rhombisch** und in ihrer Grundgestalt **sehr nahe mit der des Olivin übereinstimmend.** Sogar viele der am Olivin auftretenden Combinationsflächen kommen auch beim Humit vor. Olivin und Humit sind also, trotz ihrer verschiedenen chemischen Constitution, **homöomorph.** Der Grund dieser Homöomorphie lässt sich auf folgendem Wege zur Einsicht bringen. Die eben angeführte chemische Formel kann auch die Form

$$4 \left\{ \begin{matrix} MgO \\ MgF \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} SiO_3 \\ SiF_3 \end{matrix} \right.$$

annehmen. Der Humit ist hiernach als ein Viertel-Silicat der Magnesia

$$= 4\,MgO\,.\,SiO_3$$

zu betrachten, in welchem mehr oder weniger MgO durch MgF, und SiO_3 durch SiF_3 homöomorph vertreten ist. Allein dieser letztere Ausdruck kann umgeformt werden zu:

$$2\,(3\,MgO\,.\,SiO_3) + 6\,MgO\,.\,SiO_3,$$

d. h. der Humit lässt sich betrachten als zusammengesetzt aus 2 Atomen Olivin (Magnesia-Drittelsilicat) und 1 Atom Magnesia-Sechstelsilicat, in welcher Verbindung ein Theil des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt ist. Die Homöomorphie des Humit und Olivin beruht also 1) auf der Homöomorphie von O und F, und 2) auf der Homöomorphie von $3\,MgO\,.\,SiO_3$ und $6\,MgO\,.\,SiO_3$. Für den ersten dieser Punkte spricht die gleiche Krystallform von MgO und CaF; für den zweiten aber spricht eine Reihe von Thatsachen, von denen in diesem Wörterbuche bei den Artikeln **Isomorphismus**, **polymerer** (Bd. IV, S. 193—197) und **Oligoklas** (Bd. V, S. 673) bereits die Rede war. —

Schliefslich ist hier noch der **veränderten Olivine** zu gedenken. Man findet nämlich an Orten, wo — durch Quellenwirkung oder überhaupt durch eingedrungene Wässer — zersetzte Basalte vorkommen, auch die in ihnen eingeschlossenen Olivine mehr oder weniger verändert. Solche Olivine wurden von **Walmstedt** und **Rhodius** untersucht:

	(1)	(2)	(3)
Kieselerde	42,61	49,2	53,6
Magnesia	48,86	16,8	18,0
Eisenoxydul	8,36	31,5	26,1
Eisenoxyd		1,4	0,7
Manganoxydul	0,15	—	—
Kalkerde	0,22	—	—
Thonerde	0,14	—	—
	100,34	98,9	98,4

(1) Hell rostgelber, undurchsichtiger, glanzloser, aber nicht zerfallener Olivin von der Wilhelmshöhe bei Kassel, nach **Walmstedt.** (2) und (3) grüner, wachsglänzender, undurchsichtiger Olivin aus dem Basalt des Virnebergs bei Rheinbreitenbach, nach **Rhodius.** Die gedachte Veränderung besteht hiernach also darin: dass durch die eingedrungenen Wässer ein gröfserer oder geringerer Theil der Basen des Olivins fortgeführt wurde, und zwar die Magnesia in relativ gröfserer Menge, als das Eisenoxydul, so dass sich als das Product dieses Processes eine Verbindung darstellt, welche **kieselerde- und eisenoxydulreicher, aber magnesiaärmer als der Olivin** ist. —

Einige Mineralogen sind der Meinung, dass der Serpentin nichts anderes sey, als ein veränderter Olivin; und Bischof hat in seinem Lehrbuche der Geognosie die bestimmter formulirte Ansicht ausgesprochen, dass diese Veränderung durch Wassereinwirkung und in Folge einer gewissen Durchdringlichkeit der Gesteinsmassen geschehen sey, wie er letztere selbst bei den dichtesten krystallinischen Gebirgsarten postulirt. Nun haben wir aber so eben erfahren, dass durch Einwirkung von Wasser auf Olivin, unter gewöhnlichen Verhältnissen, kein Serpentin entsteht. Allein selbst wenn dadurch Serpentin entstehen könnte, wie verträgt es sich mit der Bischof'schen Ansicht: dass der Olivin bis jetzt ausschliefslich nur innerhalb der plutonischen Gebirgsarten von Serpentin begleitet gefunden wurde (siehe oben), während man die so überaus häufigen Olivine der basaltischen Gesteine bisher niemals in dieser Begleitung angetroffen hat? Es folgt vielmehr aus dieser Thatsache auf das Unzweideutigste: dass, im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin seyn sollte, der Act dieser Veränderung auf irgend eine Weise an die plutonischen Gesteine, und — wie es bis jetzt den Anschein hat — vorzugsweise an die geschichteten derselben geknüpft seyn müsse. Dass letztere in ihrem gegenwärtigen Zustande mehr zu einer Serpentinbildung prädisponiren sollten, als die basaltischen Gesteine, dazu ist kein ersichtlicher Grund vorhanden; wir werden also unmittelbar darauf geführt, die Serpentinbildung als einen erloschenen Process zu betrachten, welcher nach dem Hervortreten der basaltischen Massen nicht mehr in der Erdrinde stattfand.

Indem wir den chemischen Hergang dieses urweltlichen Processes mit Hülfe von Analogien näher zu erforschen suchen, verstärkt sich unsere so eben gewonnene Ueberzeugung: der Act der Serpentinbildung müsse jedenfalls unter ganz anderen Verhältnissen vor sich gegangen seyn, als sie sich gegenwärtig in dem uns zugänglichen Theile der Erdrinde beobachten lassen. Denn unter den gegenwärtigen Verhältnissen bildet sich durch Wassereinwirkung auf Olivin — wie gezeigt wurde — ein Silicat, welches kieselerdereicher und eisenoxydulreicher als dieser Olivin ist, welcher Veränderung die chemische Constitution der in Begleitung von Olivin angetroffenen Serpentine ganz und gar nicht entspricht. Wie nämlich später (im Artikel: Serpentin) mit zuverlässigster Schärfe gezeigt werden wird, stehen die chemischen Constitutionen des Olivin und Serpentin in dem Verhältnisse zu einander: dass man sich den Serpentin als einen Olivin vorstellen kann, in welchem eine gewisse Menge Magnesia durch eine gewisse Menge Wasser — in dem Verhältnisse von 1 Atom Magnesia zu 3 Atomen Wasser — vertreten ist. Hiernach sieht es nicht aus, als sei der Serpentin das Product eines einfachen Waschprocesses. Selbst, wenn man bei einer solchen Bischof'schen Auswaschung von dem — dadurch nicht zu erklärenden — unverändert gebliebenen relativen Kieselerdegehalte absehen wollte, so steht doch die Thatsache im Wege: dass der Snarumer Serpentin fast genau dieselbe Menge Eisenoxydul enthält, wie der damit vorkommende Olivin, und dass überhaupt alle normalen Serpentine in der Regel sogar bedeutend ärmer an Eisenoxydul sind als der gewöhnliche Olivin. In keinem dieser Fälle ist also jenes charakteristische Anwachsen des Eisenoxydulgehaltes zu bemerken, wie die

oben angeführten Analysen veränderter Olivine es als Wirkung einer Auswaschung herausstellen.

Halten wir die Ergebnisse unserer Betrachtung fest. Im Fall der Serpentin ein veränderter Olivin ist, so muss der verändernde Process: ein wenigstens seit dem Beginn der Basalt-Periode erloschener, von gewöhnlicher Wasserwirkung durchaus verschiedener seyn. Da wir jedoch jedenfalls das Wasser selbst bei diesem Processe nicht entbehren können, so bleibt uns, soweit ersichtlich, nichts anderes übrig, als dasselbe unter Mitwirkung einer höheren Temperatur und eines höheren Druckes in den Olivin hineinzupressen und dafür eine entsprechende Menge Magnesia zu entführen. Nach einer in der neueren Zeit immer mehr Terrain gewinnenden Ansicht gehören aber gleichzeitige Wärme- und Wasserwirkung bei hohem Drucke zu den wesentlichsten Momenten der Bildung plutonisch-metamorpher Gesteine [1]. Was kann also wohl natürlicher seyn, als die Serpentinbildung innerhalb der plutonischen Gesteinsarten — im Allgemeinen mit der Bildung dieser Gesteine selbst zusammenfallen zu lassen? Das Zusammenvorkommen des Olivins der plutonischen Gebilde mit gewissen wasserhaltigen Silicaten (Serpentin, blättrigem Talk, Chlorit, Gehlenit), welche man bisher nirgends als Producte der gegenwärtigen geologischen Periode angetroffen hat, deutet unverkennbar auf die Verknüpfung der Olivinbildung mit einer plutonischen Wasserwirkung gedachter Art hin. Unter allen Umständen haben Diejenigen, welche den Serpentin für einen veränderten Olivin, also für kein ursprünglich gebildetes Mineral ansehen, erst einen geschichtlichen Vorgang — das spätere Eindringen des Wassers — nachzuweisen; während Diejenigen, welche der entgegengesetzten Ansicht sind — bei dem in der Natur angetroffenen Thatbestande verharren können. Unläugbar erfordert es die streng wissenschaftliche Methode: die sich aus diesem Thatbestande am einfachsten und unmittelbarsten ergebende Deutung nicht eher aufzugeben, als bis ein vollgültiger Beweis zu Gunsten einer anderen Deutungsart geführt seyn wird. —

Ein anderer Theil von Thatsachen, welcher dazu geeignet seyn dürfte, einiges Licht auf die interessante Serpentin-Genesis zu werfen, wird im Artikel Serpentin angeführt werden. *Th. S.*

Olivin [II.] nennt Mulder ein Zersetzungsproduct des Salicins, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht. (s. Salicin, Zersetzungsproducte). *Fe.*

Olivirutin. Vergl. den Art. Olivil.

Olivit nennt Landerer einen von ihm aus den unreinen Oliven dargestellten Bitterstoff. Man zieht die Früchte mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aus und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird in verdünnter Säure wieder aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann die Substanz nochmals mit Ammoniak ausgefällt. Das Präcipitat schiefst nach dem Auflösen in Alkohol und gehöriger Concentration der Flüssigkeit in Krystallen an. Diese schmecken bitter, reagiren

[1] Discussion sur la nature plutonique du Granite et des silicates cristallins qui s'y rallient. Bull. d. l. Soc. géol. 2 Sér. IV, 468; VI, 644 und VIII, 500.

neutral und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren, ohne jedoch mit denselben krystallisirbare Salze zu geben. Von Salpetersäure werden sie unter gelber Färbung ruhig aufgelöst.

Mit diesem Stoffe ist wahrscheinlich ein anderer identisch, welchen Landerer auf ganz ähnliche Weise aus den Blättern des Oelbaums dargestellt hat. *Wp.*

Omichmyloxyd nennt Scharling einen aus dem menschlichen Harn (ὄμιχμα) abgeschiedenen Körper, über dessen Darstellung, Eigenschaften und Umwandlungen er Folgendes angiebt [1]):

Um irgend welche Zersetzung möglichst zu vermeiden, concentrirt man den Harn durch Gefrierenlassen, bis das Eis eine deutliche Färbung annimmt; die Flüssigkeit wird mit Aether durch wiederholtes Schütteln extrahirt, darauf die ätherische Lösung der Destillation unterworfen und der Rückstand anfänglich mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen. Das so von Harnstoff und anderen in Wasser löslichen Stoffen befreite Omichmylchlorid enthält noch Ammoniaksalze; durch Auflösen der Substanz in Kalilauge und durch Kochen werden diese zersetzt, worauf das Omichmyloxyd durch Schwefelsäure ausgefällt und durch Auswaschen der braunen Flocken, Trocknen, Auflösen in Aether und Verdampfen der mit wenig Wasser versetzten Lösung rein erhalten wird.

Nach diesem Verfahren dargestellt, ist das Omichmyloxyd ein bräunlich gelbes Harz, welches in kochendem Wasser zu Oel schmilzt, sich in Wasser kaum, leicht in Aether, Weingeist (mit saurer Reaction), Ammoniakwasser, verdünntem kaustichen und kohlensauren Kali oder Natron löst, und welches in trockenem Zustand stark nach Castoreum, mit Wasser gekocht schwach urinös, in ätherischer Lösung mit wenig Terpentinöl versetzt und verdampft süfslich aromatisch riecht, ähnlich wie der nach eingenommenem Terpentinöl oder Wachholderbeerenöl gelassene Harn.

Wenn man es mit Wasser angefeuchtet bis zu angehender Zersetzung erhitzt, verbreitet es den Geruch des faulenden Urins; bei höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt mit weifser stark leuchtender Flamme, unter Hinterlassung einer unbedeutenden Menge Asche.

Die elementare Zusammensetzung des Omichmyloxyds hat Scharling aus Mangel an Material nicht erforschen können, dagegen das Verhalten zu chlorhaltiger Salpetersäure untersucht.

Bei der Destillation des Omichmyloxyds, welches noch etwas Harnstoff enthielt mit chlorhaltiger Salpetersäure, wurde angfänglich in der Vorlage ein grünlich gelbes Oel, Nitrochloromichmyl, nebst Salpetersäure und Wasser beobachtet, dann bildeten sich in der Retorte unter lebhaftem Aufbrausen gelbe, ölartige Tropfen, Chloromichmylharz, endlich füllte eine plötzliche Reaction den Apparat mit gelbem Schaum und starkem weifsen, Salpetergas enthaltenden Dampf; in der Retorte blieb eine poröse, harzige Kohle, während die in der Vorlage befindliche Masse in kochendes Wasser einen beim Erkalten in blättrigen Krystallen sich ausscheidenden Körper abgab. Die Krystalle scheinen Benzoësäure gewesen zu seyn, da sie sich leicht in Weingeist lösten, sich leicht verflüchtigen liessen und mit Ammoniak gesättigt in neutraler Eisenchloridlösung einen rothen Niederschlag erzeugten. Durch

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac., XLI, S. 51, und XLII, S. 265.

Destillation der Mutterlauge von salpetersaurem Harnstoff, die neben Omichmyloxyd Salpetersäure und Chloride enthält, also einer aus rohem Omichmyloxyd und chlorhaltiger Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit ziemlich gleichzustellen ist, gewann Scharling bei lebhaftem Feuer zweimal eine zur sicheren Bestimmung ausreichende Menge Benzoësäure; — hingegen findet sich bei ganz gemäfsigter Temperatur in der Vorlage und zum Theil im Retortenhals verdichtet eine eigenthümliche Säure: Chloromichmylsäure, und in der Retorte eine gröfsere Menge Chloromichmylharz, gemengt mit den Salzen des Harnes.

Die Chloromichmylsäure wird in folgender Weise gewonnen: Nach Abscheidung des Nitrochloromichmyls wird das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand durch Aether vom Farbstoff [1]) befreit; bei darauf folgender Destillation des getrockneten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure, setzt sich die Chloromichmylsäure in einer dicken Schicht ab und verstopft zuweilen den Retortenhals; sie wird auf einem Filter mit eiskaltem Wasser gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Säure gleicht in vielen Beziehungen der Benzoësäure, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in farblosen Blättchen auskrystallisirt, wird in grofser Menge von Weingeist und Aether aufgenommen, schmilzt noch unter 100°, sublimirt bei höherer Temperatur in einem Luftstrom unverändert, zersetzt sich aber, wenn man sie in einer Retorte erhitzt, in ein Sublimat von Benzoësäure und benzoësauren Ammoniak (nach späteren Versuchen enthält die reine Säure keinen Stickstoff, kann also auch kein Ammoniaksalz liefern) und in rückständige Kohle. Beim Erhitzen mit Kalk wird aus der (unreinen) Säure Ammoniak entwickelt, in rauchender Schwefelsäure löst sie sich und wird unverändert durch Wasser wieder gefällt; die gelbe ammoniakalische Lösung der (reinen?) Säure färbt sich gekocht nach einiger Zeit roth und giebt darauf mit Wasser einen Niederschlag von Chloromichmylsäure (?); mit Eisenchlorid erzeugt das Ammoniaksalz einen weifsen, der Säure ähnlichen Niederschlag. Die Salze mit Kali, Natron, Baryt, Silberoxyd und Bleioxyd sind leicht löslich.

Das Aequivalent der Chloromichmylsäure fand Scharling im Mittel zu 1864,5; mit Benutzung der älteren Atomgewichte drückt er die Zusammensetzung durch die Formel $\text{H̶O} . C_{14}\, \text{H̶}_4\, \text{C̶l}\, O_3$ aus.

Nitrochloromichmyl nennt Scharling das zu Anfang der Destillation übergehende grüngelbe Oel; es besitzt dieses einen höchst durchdringenden, thränenerregenden Geruch und ein specif. Gewicht von ungefähr 1,5; in Weingeist löst es sich leicht, bildet aber Salpeteräther; in Wasser ist es schwer löslich und zerfällt beim Kochen nach und nach in Chloromichmylsäure und Salzsäure (und Salpetersäure?); beim Stehen mit Schwefelsäure verwandelt es sich in einen festen Körper, der Chloromichmylsäure enthält; mit Schwefelsäure destillirt liefert es: Wasser, Salzsäure, (Salpetersäure?), Chloromichmylsäure und Chloromichmyl; mit verdünntem kohlensauren Kali oder Natron liefert es ebenfalls Chloromichmyl; mit kaustischen Basen bildet es schöne orangenfarbige Salze, welche Salpetersäure und einen eigenthümlichen Farbstoff (siehe

[1]) Wenn zur Sättigung der Säure Ammoniak angewendet und darauf destillirt wird, so geht ein Farbstoff über, welcher mit Bleisalzen schön gelbrothe Niederschläge giebt.

oben Anmerkung) enthalten. Scharling fand im Nitrochloromichmyl im Verhältniss zum Kohlenstoff doppelt so viel Chlor als in der Chloromichmylsäure und vermuthet daher, dass seiner Zusammensetzung die Formel $C_{14}H_4Cl_2O_2 + NO_5$ entspreche.

Chloromichmyl, Zersetzungsproduct des Nitrochloromichmyls, ist ein indifferentes Oel, welches sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser auflöst, von Alkalien nur äufserst langsam zersetzt wird, dagegen im feuchten Zustand beim Erwärmen an der Luft Salzsäure entwickelt und in Chloromichmylharz übergeht.

Chloromichmylharz nennt Scharling die harzartige Masse, welche, wie angegeben, auf mehrfache Weise entsteht, jedenfalls ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist und nur dadurch Beachtung verdient, dass es bei der Destillation mit Königswasser in Chloromichmylsäure und Nitrochloromichmyl sich verwandelt.

Die hier abgehandelten Körper verknüpft Scharling in folgender Weise:

Zunächst entstehen aus den harzartigen Bestandtheilen und Chloriden des Harns unter Einfluss der Salpetersäure: Nitrochloromichmyl; dieses zersetzt sich durch die Wasserdämpfe theilweise in Salzsäure und Chloromichmylsäure und bei weiterem Salzsäure-Verlust in Chloromichmylharz, welches bei stärkerer Hitze Kohle und Benzoësäure erzeugte.

Aehnliche Verbindungen erhielt Scharling aus Pferdeharn; nach der Zusammensetzung der Chloromichmylsäure, welche isomer ist mit dem Chlorsalicyl (Chlorspiroyl) und der Chlorbenzoësäure: $HO.C_{14}(H_4Cl)O_3$ (vergl. im Supplement Benzoësäure) und nach der beobachteten Umwandlung in Benzoësäure kann an einem innigen Zusammenhang mit den Gliedern der Benzoylgruppe nicht gezweifelt werden; vielleicht sind die beschriebenen Verbindungen Gemenge theils von Hippursäure und den von Städeler im Kuhharn [1]) aufgefundenen flüchtigen Körpern theils von deren entsprechenden Zerzetzungsproducten. *Ml.*

Omphazit (von ὄμφαξ, unreif, grün), ein durch seine frische gras-, lauch- oder berggrüne Farbe ausgezeichnetes Mineral, welches zum Augit- oder zum Hornblende-Geschlechte gehören dürfte. Vielleicht hat man auch, durch äufsere Charaktere getäuscht, chemich verschiedene Mineralien so genannt. Analysen mangeln hier noch gänzlich. Der Omphazit kommt in körnig schaligen, körnigen, kleinblättrigen oder kurzstrahligen Aggregaten vor, an denen krystallometrische Beobachtungen kaum anzustellen sind. Mit eingesprengtem rothen Granat bildet er den sogenannten Eklogit, ein Gestein, welches in der Nachbarschaft einiger Serpentine auftritt. *Th. S.*

Onkosin (von ὄγκωσις, Anschwellen, hinsichtlich seines Verhaltens vor dem Löthrohr) hat v. Kobell ein wasserhaltiges Silicat aus dem Salzburgischen genannt, welches nach seiner Analyse besteht aus 52,52 Kieselerde, 30,88 Thonerde, 3,82 Talkerde, 0,80 Eisenoxydul, 6,38 Kali und 4,60 Wasser, entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 27,28 : 14,42 : 2,79 : 4,09$. Hieraus hat v. Kobell die mindestens sehr unwahrscheinliche Formel

$$3RO.5SiO_3 + 6(Al_2O_3.SiO_3) + 3HO$$

[1]) Annal. der Chem. und Pharmac. LXXVII, S. 17 ff.

construirt, welche ein Sauerstoff-Verhältniss verlangt von 27,28:14,88: 2,48:2,48. Wird dagegen das Wasser als basisches betrachtet, also die gefundene Menge desselben durch 3 dividirt und sein Sauerstoff zu dem von R O addirt, so erhält man die Sauerstoff-Proportion $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 27,28 : 14,42 : 4,15$, welches annähernd gleich ist $27 : 13,5 : 4,5 = 6 : 3 : 1$, also zu der einfachen Atomen-Proportion $SiO_3 : Al_2O_3 : (RO) = 2 : 1 : 1$ und zur einfachen Formel

$$(RO).SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$$

führt. Das hierbei von uns angenommene Sauerstoff-Verhältniss weicht zwar von dem durch die Analyse bestimmten etwas ab, indem es etwas weniger Thonerde und mehr Base (R O) verlangt als gefunden wurden. Allein gerade diese Abweichung macht unsere Annahme um so wahrscheinlicher, da es kaum zweifelhaft ist, dass — bei der verhältnissmäfsig grofsen Thonerde- und kleinen Talkerde-Menge — die Talkerde von der Thonerde nicht vollkommen abgeschieden wurde. Auch wurde vielleicht der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden. Die Analyse hat 1 Proc. Verlust gegeben. Sind wir mithin zur Annahme obiger Formel berechtigt, so folgt daraus: dass der Onkosin als ein Labrador zu betrachten sey, in welchem ein Theil der festen Basen R O durch Wasser ersetzt ist. Das Mineral kommt nur derb vor, von unvollkommen muschligem bis splittrigem Bruch, lichtapfelgrüner bis graulicher und bräunlicher Farbe, schwach fettglänzend und durchscheinend. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gew. = 2,8. Von Schwefelsäure wird es vollkommen zersetzt, von Salzsäure nicht. Es wäre interessant, die näheren Verhältnisse des Vorkommens dieses Minerals kennen zu lernen. *Th. S.*

Ononid nennt Reinsch einen in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) enthaltenen Stoff, welcher mit dem Glycyrrhizin viel Aehnlichkeit hat. Zur Darstellung desselben erschöpft man die Wurzel mit kochendem Wasser und fällt das durch Sedimentiren geklärte Decoct mit Schwefelsäure, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist. Da der Niederschlag durch's Filter geht, so lässt man ihn gehörig absetzen und löst ihn dann in Alkohol auf. Die sauer reagirende Auflösung wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und etwas Eiweifs abfiltrirt und abgedampft. Darnach setzen sich gallertartige, gelbbraune, durchsichtige Klümpchen ab, welche beim Auflösen in Wasser eine wachsartige Substanz hinterlassen. Wird die wässerige Lösung zur Trockne abgedampft, so bleibt das Ononid als eine dunkelgelbe, klare, spröde, gesprungene Masse zurück, welche anfangs bitter, hinterher aber anhaltend süfs schmeckt und beim Erhitzen im Platinlöffel mit starkem Aufblähen und unter Entwickelung saurer Dämpfe schmilzt, später mit stark rufsender Flamme verbrennt und eine voluminöse Kohle hinterlässt. Die wässerige Lösung des Ononids wird von Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag ist klebend, hellbraun und trocknet zu einer rothbraunen, spröden, adstringirend süfslich schmeckenden Masse ein. Essigsaures Blei, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd, essigsaures Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali geben mit der wässerigen Lösung gleichfalls Niederschläge, Brechweinstein und Gallustinctur aber nicht. *Wp.*

Ononin ist der Name eines krystallisirbaren Bitterstoffs, welcher sich in der Hauhechelwurzel (*Radix ononidis spinosae*) findet. Rie-

gel giebt zur Darstellung desselben folgende Vorschrift: die Wurzel wird mit kochendem Alkohol extrahirt und der dunkelblaue schillernde Auszug durch Destillation und Abdampfen bis zur Consistenz eines Syrups eingeengt. Diesen behandelt man erst mit Wasser, welches eine süfs schmeckende Substanz daraus aufnimmt, und dann mit Aether, wodurch ein blau schillernder Stoff, Fett, Harz u. s. w. entfernt werden. Der Rückstand wird nun durch kalten Alkohol von 75 Proc. in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Letzteren löst man in kochendem Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt noch heifs. Beim Abdampfen und Erkalten des Filtrats erhält man einen Brei von feinen farblosen Nadeln, die unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erscheinen.

Das Ononin entwickelt erst nach einiger Zeit einen schwach süfslichen Geschmack. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch wie Stearinsäure. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. In einer Glasröhre erhitzt, sublimirt es zum Theil. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ononin mit dunkelrother Farbe, von concentrirter kochender Salzsäure wird es in ein krystallinisches violettes Pulver verwandelt. Salpetersäure bildet daraus beim Kochen Oxalsäure nebst einer anderen Säure und einer bittern Substanz. In Kalilauge ist das Ononin selbst beim Kochen ziemlich schwer löslich und scheint nicht merklich dadurch zersetzt zu werden. Die weingeistige Lösung giebt mit Wasser einen krystallinischen Niederschlag, von essigsaurem Blei wird sie weifs gefällt; Jodtinctur erzeugt erst nach 24 Stunden einen copiösen weifsen Niederschlag, Gallustinctur bringt nach einiger Zeit eine schwache Trübung hervor. *Wp.*

Onyx (von ὄνυξ, Nagel an Zehe oder Finger, in Betreff der ähnlichen Farbe) heifst ein rauchgrauer bis milch- und röthlichweifser, gewöhnlich gestreifter Carneol (Achat), welcher besonders von den Alten als Schmuckstein benutzt wurde. *Th. S.*

Oolith (von ᾠόν, Ei, wegen seiner, aus einem Aggregate rundlicher Körner bestehenden Masse), auch Rogenstein oder Erbsenstein, hat man einen Kalkstein von der angedeuteten Beschaffenheit genannt, der sich besonders häufig in der Flötzformation findet. Die einzelnen rundlichen Körner seiner Masse bestehen oft aus concentrischen Schalen und enthalten in der Mitte einen fremden Kern. Im Erbsenstein der Karlsbader Quellen besteht dieser Kern gewöhnlich aus Granitpartikeln. *Th. S.*

Oonin s. Albumin Bd. I, S. 175.

Oosit, von Oos bei Geroldsau in Baden, ein pinitartiges Mineral, welches im Porphyr der dortigen Gegend eingewachsen vorkommt, aber noch nicht chemisch untersucht ist. *Th. S.*

Opal heifst die natürlich vorkommende amorphe wasserhaltige Kieselerde von muschligem Bruch und — mitunter fettartigem — Glasglanz, welche in ihren, durch Farbe oder Farbenspiel ausgezeichnetsten Varietäten als Schmuckstein benutzt wird. Der Opal scheint ein Gemenge verschiedener Hydrate der Kieselerde und anderer zufällig beigemengter und beigemischter Stoffe, wie Eisenoxyd, Thonerde, Talk-

erde, Alkali u. s. w. zu seyn; denn zufolge verschiedener Analysen variirt der Kieselerdegehalt zwischen ungefähr 73 und 95 Proc., und der Wassergehalt etwa zwischen 3 und 12 Proc., jener anderen zufälligen Bestandtheile nicht zu gedenken. Wenn hierbei auch eine wohl nicht selten unrichtige Bestimmung des Wassergehaltes zu berücksichtigen ist, so werden jene Differenzen dadurch doch schwerlich ausgeglichen. Der gepulverte Opal hat die Eigenschaft der künstlich dargestellten amorphen Kieselerde, sich in erhitzter Kalilauge zu lösen, was bekanntlich bei der krystallinischen Kieselerde (Quarz) nicht der Fall ist. Nach der Farbe und anderen äufseren Eigenschaften unterscheiden die Mineralogen folgende Arten des Opals: edler Opal, gewöhnlich weifs oder farblos und durch sein schönes Farbenspiel in grünen, rothen, blauen und gelben Nüançen ausgezeichnet; Feuer-Opal, ein durch Eisenoxyd hyacinthroth bis honig- und weingelb gefärbter durchsichtiger Opal, mitunter roth und grün irisirend; gemeiner Opal, von verschiedener Farbe, doch nur durchscheinend bis halbdurchsichtig und ohne Farbenspiel; Halbopal, meist nur an den Kanten durchscheinend und nicht, wie die vorigen glasglänzend, sondern nur wachsglänzend; Hyalith, gewöhnlich vollkommen durchsichtig und farblos oder emailähnlich, weder lebhaft gefärbt noch Farben spielend. Der Holzopal ist ein als Versteinerungsmittel fossilen Holzes auftretender Halbopal. Ferner werden noch folgende, theils als Concretionen, theils als Ueberzüge und Sinterbildungen vorkommende opalartige Substanzen zum Opal gerechnet: Menilith, Kacholong, Jaspopal (Eisenopal), Kieselsinter und Kieselguhr. Alle Opalarten wurden, wie es den Anschein hat, auf nassem Wege gebildet, und zwar zum Theil wohl erst in ganz neuerer Zeit. An manchen Stellen der Freiberger Erzgänge — welche von neuerer Entstehung sind als die Porphyrgänge — sieht man den ehemaligen Erzgehalt fortgeführt und den Gangraum dafür mit einer Opalmasse ausgefüllt, in welcher sich mitunter noch Spuren jenes entführten Erzes auffinden lassen. Die Löslichkeit der amorphen Kieselerde in gewöhnlichem, besonders aber in kohlensäurehaltigem und erhitztem Wasser giebt uns Aufschluss über die Bildung der Opale. Die Kieselerde derselben wurde durch die Quellwässer aus zersetzten Silicaten entnommen und unter geeigneten Umständen in mehr oder weniger reinem Zustande wieder abgesetzt.

Th. S.

Opaleisenstein, Opaljaspis, Jaspopal, ein eisenoxydreicher Halbopal. S. Opal. *Th. S.*

Opalin-Allophan. Darunter versteht man theils eine Abart des Allophan (s. d.), die auch unter dem Namen Schrötterit aufgeführt wird, theils das unter dem gebräuchlicheren Namen Kieselkupfer oder Kieselmalachit (s. d.) bekannte Mineral. *Th. S.*

Opaljaspis s. Opaleisenstein u. Opal.

Operment s. Auripigment.

Opermentküpe s. Indigküpe.

Ophit s. Serpentin.

Opiammon. Binopiammon. Opianimid. Ein Product

der Metamorphose von opiansaurem Ammoniak, 1844 von Wöhler entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{19}NO_{16}$, das ist die Zusammensetzung des Opianimids, welches, analog z. B. dem Camphimid (s d. Art. Supplem. S. 699), die Elemente enthält von saurem opiansauren Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser.

$$\underbrace{NH_4O \,.\, C_{20}H_9O_9 + HO \,.\, C_{20}H_9O_9}_{\text{Saures opiansaures Ammoniak.}} = C_{40}H_{23}O_{20}N$$

$$\text{minus } 4HO = \underbrace{C_{40}H_{19}NO_{16}}_{\text{Opianimid.}} \text{ oder } NH \,.\, 2C_{20}H_9O_8 \text{ oder vielleicht}$$

$$NH \,.\, C_{20}H_9O_7 + C_{20}H_9O_9.$$

Diese Verbindung entsteht leicht bei der Verdunstung von gelöstem opiansauren Ammoniak selbst in gelinder Wärme. Zur Darstellung des Opiammons wird eine Lösung von Opiansäure in Ammoniak zur Trockne verdunstet, die trockene Masse dann so lange wenig über 100° erhitzt, als sich noch der Geruch nach Ammoniak zeigt; um die letzten Spuren von löslichem Salz zu entfernen, wird sie endlich noch mit Wasser ausgekocht. Das so erhaltene Opiammon ist ein, vielleicht nur in Folge einer fremdartigen Beimengung, blassgelbes Pulver, welches bei 200facher Vergröfserung sich aus durchsichtigen krystallinischen Klümpchen bestehend zeigt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, aber sehr langsam; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich wieder krystallinisch ab, gemengt mit wenig Opiansäure. Für sich schmilzt es leicht, und zieht sich dann an den Gefäfswänden in die Höhe ohne zu sublimiren; stärker erhitzt, riecht es wie schmelzende Opiansäure und entwickelt einen gelben Dampf.

Mit Wasser gekocht löst das Opiammon sich langsam unter allmäliger Zersetzung auf, die Auflösung reagirt in Folge der Bildung von Opiansäure schwach sauer; wird es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150° erhitzt, so löst es sich nach und nach zu einer klaren gelben Flüssigkeit, aus der beim Erkalten Opiansäure krystallisirt, während opiansaures Ammoniak in der Lösung bleibt.

Verdünnte Säuren verändern das Opiammon selbst in der Wärme nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, die gelb gefärbte Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser, und wird milchig; wird diese Lösung dann erwärmt, so wird das Opiammon zersetzt, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure heraus, während die Lösung Ammoniaksalz enthält.

Kaustisches Kali mit Opiammon zusammengebracht, wirkt im ersten Augenblick nicht darauf ein, bald färbt sich die Flüssigkeit jedoch gelb und enthält nun neben opiansaurem Kali das Salz einer neuen stickstoffhaltenden Säure, der Xanthopensäure (von ξανθός, gelb). Dieselbe Einwirkung wie kaustisches Kali, zeigt das kohlensaure Alkali.

Die Xanthopensäure ist von Wöhler entdeckt, aber noch nicht vollständig untersucht. Ihre Zusammensetzung ist nicht näher bekannt, sie enthält, nach Wöhler, den vierten Theil des Stickstoffs des Opiammons.

Zur Darstellung dieser Säure wird Opiammon mit kaustischem Kali gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; die siedendheifse gelbe Lösung, welche neben xanthopensaurem auch opiansaures Ammo-

niak enthält, wird mit Salzsäure versetzt, und die noch heifse Flüssigkeit sogleich von den schön gelben Flocken der Xanthopensäure abfiltrirt; aus dem Filtrat krystallisirt Opiansäure in gelben warzenförmigen Krystallgruppen, welche auch etwas Xanthopensäure in Verbindung oder nur beigemengt enthalten.

Die gefällten schön gelben Flocken der Säure bilden nach dem Trocknen ein lebhaft citronengelbes Pulver, welches bei starker Vergröfserung krystallinisch erscheint; es ist schmelzbar und löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe.

Ein anderes Imid der Opiansäure ist das

Teropiammon.

Dieses eigenthümliche Imid ist bis jetzt nur von Anderson [1]) direct aus dem Narkotin durch Salpetersäure erhalten; er nennt diese von ihm 1852 entdeckte Verbindung Teropiammon, sie enthält $C_{60}H_{29}NO_{26}$, das sind die Elemente von dreifach opiansaurem Ammoniak minus 4 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{NH_4O \,.\, C_{20}H_9O_9 + 2(HO \,.\, C_{20}H_9O_9)}_{\text{dreifach opiansaures Ammoniak.}} = C_{60}H_{33}NO_{30}$$

minus $4HO = C_{60}H_{29}NO_{26} = (NH + 2\,C_{20}H_9O_8) + HO \,.\, C_{20}H_9O_9$ d. i. eine Verbindung von Opianimid mit Opiansäurehydrat.

Zur Darstellung des Teropiammons mischt Anderson 35 Thle. Salpetersäure von 1,400 specif. Gewicht mit 100 Thln. Wasser, setzt hierzu 14 Thle. Narkotin und erwärmt die Mischung im Wasserbade gleichförmig auf 49°. Das Narkotin schmilzt zuerst zu einer gelblichen Masse, und löst sich beim Umschütteln nach und nach ohne Entwickelung von salpetriger Säure oder Kohlensäure auf. Wenn fast alles Narkotin sich gelöst hat, bildet sich ein weifslicher Niederschlag von Teropiammon, dessen Menge sehr veränderlich, aber immer im Vergleich zur angewendeten Menge von Narkotin gering ist, im günstigen Fall erscheint die Flüssigkeit erfüllt mit voluminösen krystallinischen Flocken. Die Menge des sich bildenden Teropiammons scheint von der Schnelligkeit, mit der die Oxydation stattfindet, abzuhängen. Wenn sich die Masse des Niederschlags nicht mehr vermehrt, so wird er durch Asbest abfiltrirt und in einer grofsen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Teropiammon in kleinen farblosen Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol, und auch schwer in Aether löslich. Salzsäure wirkt nicht verändernd auf das Teropiammon, Salpetersäure zersetzt es; concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte, die gelb gefärbte Lösung wird beim Erhitzen schön carmoisinroth. Ammoniak zersetzt es nicht; beim Kochen mit Kali entwickelt es Ammoniak, und es bildet sich opiansaures Kali. *Fe.*

Opian syn. mit Narcotin.

Opianin [2]). Eine organische, aus dem ägyptischen Opium er-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 187.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXVII, S. 207 und LXXXII, S. 319. — Journ. f. prakt. Chem. LIII, S. 431.

haltene Base, zuerst von Hinterberger 1851 untersucht, und wegen der äufseren Aehnlichkeit mit Narkotin (früher Opian) als Opianin bezeichnet.

Seine Zusammensetzung ist $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$.

Apotheker Kugeler in Wien erhielt Opianin aus ägyptischem Opium, indem er dieses, zur Darstellung von Morphium, mit Wasser auszog, den wässerigen Auszug mit Ammoniak fällte, den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol etwas auswusch, ihn darauf in kochendem Alkohol löste, und die Lösung durch Thierkohle entfärbte. Beim Erkalten scheiden sich Morphinkrystalle aus, gemengt mit Opianin, welches durchaus das Ansehen des Narkotins hat; durch Umkrystallisiren erhält man das Opianin rein.

Diese Base krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in farblosen durchsichtigen, diamantglänzenden Krystallen, welche dem orthotypen System angehören (nach Schabus); aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt, stellt sie ein weifses zartes Pulver dar. Das Opianin ist geruchlos, es ist unlöslich in Wasser; es löst sich nur wenig in kochendem Weingeist, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab; die alkoholische Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter, und reagirt alkalisch; bei Zusatz von fixen oder flüchtigen Alkalien scheidet sich die Base daraus ab. Das Opianin verändert sich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Es löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure giebt damit eine blutrothe Lösung, die beim Stehen lichtgelb wird.

Nach Versuchen von Hinterberger an Katzen zeigt das Opianin die gleichen narkotischen Wirkungen und in ähnlichem Grade auf den thierischen Organismns wie das Morphin.

Das Opianin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, aus deren Lösungen es durch fixe und flüchtige Basen in weifsen Flocken gefällt wird. Das salzsaure Opianin verbindet sich mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid zu krystallinischen Doppelverbindungen.

Das salzsaure Opianinin-Platinchlorid zersetzt sich bei Ueberschuss von Platinchlorid leicht.

Das salzsaure Opianin-Quecksilberchlorid: $C_{66}H_{36}N_2O_{21}.HCl + HgCl$, wird als voluminöser weifser Niederschlag erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin in Wasser gelöstes Quecksilberchlorid hinzufügt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet, und in einem Gemenge von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salzsäure gelöst; diese Lösung giebt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser jedes Mal eine Trübung, welche anfangs beim Umschütteln wieder vollständig verschwindet; sobald die Flüssigkeit hierbei nicht mehr ganz klar wird, wird sie schwach erwärmt, und die dadurch wieder klar gewordene Flüssigkeit bleibt dann 24 Stunden ruhig stehen; es scheidet sich so die Doppelverbindung in concentrisch vereinigten Krystallnadeln wieder ab, deren Menge bei längerem Stehen noch zunimmt. Das Salz ist in Wasser und Alkokol schwer löslich.

Fe.

Opiansäure. Eine schwache Säure, welche durch Oxydationsprocesse aus Narkotin (früher als Opian bezeichnet) erhalten wird; 1842 von Liebig und Wöhler entdeckt, später von Wöhler weiter untersucht. Wöhler gab der Säure die Formel: $HO.C_{20}H_8O_9$, welche

auch von Blyth gefunden wurde, Berzelius und später Laurent nahmen in der Säure 1 Aeq. Wasserstoff mehr an, was selbst mit Wöhler's Analysen besser stimmte, sowie besonders die Zerlegung des Narkotins in Cotarnin und Opiansäure besser erklärt; diese Säure ist dann $HO . C_{20}H_9O_9$; 1 Aeq. Narkotin ($C_{46}H_{25}NO_{14}$) zerfällt demnach unter Aufnahme von 4 O in Cotarnin ($C_{26}H_{13}NO_6$) und Opiansäure ($HO . C_{20}H_9O_9$) und 2 HO. Die zuerst von Berzelius aufgestellte Formel ist endlich auch durch die neuesten Untersuchungen von Anderson[1]) bestätigt. Freilich ist hierbei immer nicht das oft gleichzeitige Auftreten von Kohlensäure erklärt, welches wahrscheinlich jedoch erst durch eine secundäre Zersetzung erfolgt. Zwei Aequivalente Wasser der Opiansäure selbst lassen sich durch schweflige Säure (in der opianschwefligen Säuren, s. d. Art.) oder durch Schwefelwasserstoff (in der Sulfopiansäure, s. Verwandlungen der Opiansäure) ersetzen. Nach Wöhler enthält die Opiansäure daher das Radical $C_{20}H_7O_7$, welches in der wasserfreien Opiansäure mit 2 HO, in der opianschwefligen Säure mit $2SO_2$, in die Sulfopiansäure mit 2 HS verbunden ist.

Zur Darstellung von Opiansäure wird Narkotin in einem bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure gelöst, mit fein geriebenem Braunstein versetzt und damit zum Sieden erhitzt; es zeigt sich sogleich eine Einwirkung, die Flüssigkeit färbt sich, und Kohlensäure wird in geringer Menge entwickelt. Es wird mit dem Kochen fortgefahren, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, und zuletzt wird die siedende Lösung, welche noch Säure und Braunstein im Ueberschuss enthalten muss, abfiltrirt; sie erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von unreiner Opiansäure. Dieser wird auf ein Filter gebracht, ausgedrückt, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, und dann gereinigt, entweder durch Auflösen in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Lösen in unterchlorigsaurem Natron, welche Lösung nach und nach mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird; die so erhaltenen Opiansäurekrystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (Liebig und Wöhler).

Wird Narkotin in Salzsäure gelöst, mit mehr als doppelt so viel Platinchlorid versetzt, als zum Fällen der Base nothwendig ist, und die Mischung zuletzt bis zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Masse zuerst orange, dann bald dunkelroth, und das dunkel gewordene Platinsalz schmilzt. Wird die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann filtrirt, so krystallisirt aus dem Filtrat beim Erkalten unreine Opiansäure, von der auch noch beim weiteren Abdampfen der Mutterlauge erhalten wird; durch Umkrystallisiren wird die Säure rein erhalten (Blyth). Durch längeres Sieden von Narkotin mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd geht es, nach Marchand, auch in Opiansäure über (vergl. Bd. V, S. 501). Auch durch Einwirkung von heifser verdünnter Salpetersäure auf Narkotin bildet sich neben Cotarnin, Hemipinsäure und Opianyl häufig Opiansäure (Anderson) (vergl. den Art. Opianyl).

Die Opiansäure krystallisirt in farblosen, feinen schmalen und dünnen Prismen, welche häufig zu voluminösen concentrisch-strahligen Massen vereinigt sind; sie schmeckt etwas bitter und reagirt schwach sauer; sie löst sich wenig in kaltem, aber leicht in heifsem Wasser, so zwar

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. LXXXVI, S. 193.

dass eine siedend gesättigte Lösung beim Erkalten fast erstarrt; sie ist auch in Alkohol und Aether löslich. Die Säure schmilzt bei + 140°; in einer Retorte erhitzt, zieht sie sich an den Wänden des heifsen Gefäfses in die Höhe und destillirt so über, ohne sich zu verflüchtigen. An der Luft stark erhitzt, verbreitet die Säure Dämpfe von gewürzhaftem vanilleähnlichen Geruch, ähnlich wie Narkotin sie giebt; der Dampf ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme.

Verwandlungen der Opiansäure. 1) Durch Wärme. Die Opiansäure erleidet beim Schmelzen, ohne an Gewicht zu verlieren, eine eigenthümliche Veränderung; die geschmolzene Masse bleibt noch stundenlang nach dem Erkalten durchsichtig und weich wie Terpentin; nur allmälig erhärtet sie von der Oberfläche aus, und wird von der Oberfläche anfangend milchweifs, ohne dass sich hierbei eine krystallinische Textur wahrnehmen lässt. Die geschmolzene Opiansäure hat genau die Zusammensetzung der krystallisirten, sie ist aber unlöslich in Wasser und Alkohol und selbst in verdünnten Alkalien; in kaustischer Kalilauge löst sie sich beim Sieden allmälig auf. Wird die geschmolzene Opiansäure mit Wasser übergossen, so wird sie milchweifs, und beim Erhitzen damit verwandelt sie sich in eine weifse erdige Masse, während sich nur ein kleiner Theil der Substanz löst, der sich beim Erkalten in Form von Flocken abscheidet; diese Flocken zeigen bei 200facher Vergröfserung Krystalle von zweierlei Form, vierseitige Prismen und palmenzweigartig vereinigte Nadeln. Danach lässt sich annehmen, dass die geschmolzene Opiansäure nicht isomer mit dem Opiansäurehydrat ist, sondern wahrscheinlich zweierlei Körper enthält, welche zusammengenommen die Zusammensetzung der Opiansäure haben.

2) Durch Chlor. Wird Opiansäure in einem Strom von Chlorgas geschmolzen, so entstehen Dämpfe von Salzsäure und Wasser; es bildet sich eine amorphe gelbrothe Masse, welche sich mit gelbrother Farbe in Alkohol löst; beim Erkalten scheidet sie sich gröfstentheils wieder ab; die rückständige Lösung wird durch Wasser gefällt, und beim Erhitzen bildet die abgeschiedene Masse ein braunes Harz, welches bei höherer Temperatur schmilzt unter Verbreitung eines Geruchs nach Myrrhe, und beim stärkern Erhitzen an der Luft brennt unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen.

3) Durch schweflige Säure. Wird Opiansäure in der Wärme in wässeriger schwefliger Säure gelöst, so scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab; beim Verdampfen der Lösnng bleibt dann ein neuer Körper, die opianschweflige Säure, krystallinisch zurück; dieser Körper ist Opiansäure, in welchen 2 Aeq. Wasser ersetzt sind durch 2 Aeq. schweflige Säure (s. den Art. Opianschweflige Säure).

4) Durch Schwefelwasserstoffgas. In der Kälte wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Opiansäure nicht ein; leitet man das Gas in eine siedende Lösung derselben, so ist auch keine Einwirkung bemerkbar; lässt man es auf eine bis zu 70° erwärmte Lösung einwirken, so trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein Körper vom Ansehen des präcipitirten Schwefels ab; dieser Körper ist die Sulfopiansäure, eine Verbindung, in welcher 2 Aeq. Wasser der Opiansäure durch 2 Aeq. Schwefelwasserstoff ersetzt sind, oder wenn man will, 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel. Die Zusammensetzung dieser von Wöhler entdeckten Verbindung ist: $HO . C_{20} H_7 O_7 + 2HS$ oder $HO . C_{20} H_9 O_7 S_2$.

Zur vollständigen Umwandlung der Opiansäure in Sulfopiansäure

muss das Schwefelwasserstoffgas mehrere Tage lang auf die 70° warme Lösung einwirken. Um die neue Säure krystallinisch zu erhalten, darf die Flüssigkeit nicht so weit erhitzt seyn, dass sie schmelzen könnte; der pulvrige Niederschlag wird dann in warmem Alkohol gelöst, beim langsamen Verdunsten bleibt die Säure in feinen gelben Prismen zurück; diese schmelzen unter 100°, bei der Temperatur des siedenden Wassers werden sie vollständig flüssig, und bilden ein klares blassgelbes Oel, welches nach dem Erkalten zu einer amorphen, schwefelgelben, durchsichtigen Masse erstarrt. Diese entsteht auch beim Kochen der Sulfopiansäure mit Wasser nach dem Erkalten; sie löst sich in Alkohol und bleibt selbst beim freiwilligen Verdunsten desselben wieder amorph zurück. Die Sulfopiansäure erleidet beim Schmelzen also eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Ueber 100° zersetzt sich die Säure, es bildet sich ein starker schwefelgelber Rauch, der sich beim Abkühlen zu feinen gelben Nadeln condensirt, welche sich in Wasser nicht lösen, in Alkohol aber löslich sind. Stark erhitzt lässt sich die Sulfopiansäure entzünden, und brennt unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Die Alkalien lösen die amorphe Sulfopiansäure, aus der gelb gefärbten Lösung scheiden Säuren sie ab, indem die Masse das Ansehen einer gelben Emulsion erhält, wobei sich aber kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Beim längeren Stehen einer Lösung von Sulfopiansäure in überschüssigem Alkali bildet sich alkalisches Metallsulfuret; daher ist es bis jetzt nicht gelungen, die Salze der Säure rein zu erhalten.

Die Lösung von Sulfopiansäure in Ammoniak wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt; der voluminöse braungelbe Niederschlag wird in der Flüssigkeit bald braunschwarz; beim Sieden damit bildet sich sogleich schwarzes Schwefelblei. — Auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung der Sulfopiansäure ein bräunlich gelber Niederschlag aus, der sich in der Flüssigkeit bald in braunschwarzes Schwefelsilber verwandelt; rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, lässt er sich auf Papier schon schmelzen, wobei er sein Gewicht nicht ändert, und beim Verbrennen hinterlässt er Schwefelsilber.

Wird die Sulfopiansäure mit Einfach-Schwefelammonium versetzt, und damit gekocht, um den Ueberschuss der Base zu verjagen, so bilden sich auf Zusatz von Blei- oder Silbersalz wieder die oben beschriebenen Niederschläge, welche Sauerstoffsalze sind; darin liegt ein Beweis dafür, dass die Sulfopiansäure nicht das Sulfid eines organischen Radicals ist.

Das Verhalten der krystallinischen Sulfopiansäure gegen Basen ist noch nicht untersucht.

5) Durch Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. Wird Opiansäure bis zur Sättigung in siedendem Wasser gelöst, mit Bleihyperoxyd vermischt und dann tropfenweise Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich durch Oxydation der Opiansäure die Hemipinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 849), welche von Wöhler entdeckt und in der angegebenen Weise dargestellt wird, von Anderson [1]) in neuester Zeit aber auch als Oxydationsproduct des Narkotins durch Salpetersäure erhalten worden ist; aus dessen Untersuchungen dem früher (Bd. III, S. 849.) Mitgetheilten noch Folgendes zuzufügen ist.

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 194.

Die Hemipinsäure bleibt in der Mutterlauge von Oxydation des Narkotins mit Salpetersäure, nachdem Teropammonium, Cotarnin, Opianyl und Opiansäure abgeschieden; durch Fällen der Mutterlauge mit essigsaurem Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags von hemipinsaurem Bleioxyd und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoffgas wird die Säure rein erhalten; sie ist nach Anderson zweibasisch, daher $2HO . C_{20}H_8O_{10}$, wodurch ihre Beziehungen zu Opianyl ($C_{20}H_{10}O_8$) und Opiansäure ($HO . C_{20}H_9O_9$) einfacher werden. Die Säure bildet saure oder einbasische, und neutrale oder zweibasische Salze.

Saures hemipinsaures Aethyloxyd (Aetherhemipinsäure): $C_4H_5O, HO . C_{20}H_8O_{10}$. Diese Verbindung bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten voluminösen Nadeln, reagirt stark sauer, schmilzt bei 132°,2, in kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwas mehr in siedendem; mit wenig Wasser gekocht, wird sie zu einer durchsichtigen Flüssigkeit; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen voluminösen braunen Niederschlag, sie fällt aber nicht die Blei- und Silbersalze. Kali löst die Aetherhemipinsäure leicht auf und zersetzt sie beim Kochen.

Hemipinsaures Kali, saures: $KO, HO . C_{20}H_8O_{10} + 5HO$ Es krystallisirt in dicken sechsseitigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Bei 100° gehen die 5 Aeq. Krystallwasser fort.

Das neutrale hemipinsaure Kali ist sehr leicht löslich in Wasser, und schwierig krystallisirbar.

Hemipinsaures Silberoxyd: $2AgO . C_{20}H_8O_{10}$. Ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Fe.*

Opiansaure Salze. Nur einige opiansaure Salze sind von Wöhler dargestellt und untersucht. Die siedend gesättigte wässerige Lösung der Opiansäure zersetzt die kohlensauren Salze von Baryt, Kalk, Bleioxyd und Silberoxyd, und bildet mit diesen Basen lösliche und krystallisirbare Salze.

Opiansaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{20}H_9O_9$. Diese Verbindung bildet sich, wenn eine warme alkoholische Lösung von Opiansäure mit schwefligsaurem Gas gesättigt wird. Beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt der Aether in weifsen, zu Bündeln und kugelförmigen Massen vereinigten Prismen. Beim Behandeln der weingeistigen Lösung von Opiansäure mit Salzsäuregas, bildet sich, nach Wöhler, kein Aether, und beim Verdunsten bleibt unverändert Opiansäure zurück; Anderson erhielt ein Mal mit der alkoholischen Lösung von opiansaurem Kali auf Zusatz von Salzsäure diesen Aether [1]).

Das opiansaure Aethyloxyd ist geruchlos und von schwach bitterlichem Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf; beim Erhitzen schmilzt es leicht (bei 92° nach Anderson), und erstarrt beim Erkalten, wobei es sich sehr stark zusammenzieht, zu einer weifsen, strahligen, wawellitartigen Masse; stark über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt der Aether längere Zeit weich und amorph und erstarrt erst später. Zwischen zwei Uhrgläser erhitzt, sublimirt sich die Verbindung; beim Erhitzen in einer Retorte, zieht

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXXXVI, S. 193.

sich die Masse an den Glaswänden in die Höhe. Der Aether verträgt eine hohe Temperatur, ehe er sich zersetzt, der Dampf lässt sich entzünden.

Wird opiansaures Aethyloxyd mit Wasser auf 100° erhitzt, so schmilzt es zu einem klaren schweren Oel; beim fortgesetzten Sieden wird es zerlegt in Opiansäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung geht leichter bei Einwirkung concentrirter Kalilösung vor sich.

Opiansaures Ammoniak. Dieses Salz ist schwierig rein zu erhalten, indem es sich leicht zersetzt; ist nur ein Mal von Wöhler rein und in grofsen tafelförmigen Krystallen erhalten, indem er eine gesättigte Lösung von Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol versetzte und der freiwilligen Verdunstung überliefs.

Die Opiansäure absorbirt Ammoniakgas unter Erhitzung; in flüssigem Ammoniak zerfliefst sie augenblicklich; die Lösung giebt selbst nach dem freiwilligen Verdunsten kein krystallisirtes Salz, sondern es bleibt eine durchsichtige amorphe Masse, welche mit Wasser übergossen, milchweifs wird und sich nur theilweise löst, indem ein weifser Körper zurückbleibt, das Opiammon (s. d. Art.).

Opiansaurer Baryt. Der opiansaure Baryt krystallisirt aus der wässerigen Lösung in strahlig vereinigten Prismen, er enthält 2 Aeq. oder 6 Proc. Krystallwasser, und verwittert in der Wärme.

Opiansaures Bleioxyd. Es krystallisirt in glänzenden und durchsichtigen Krystallen, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und auch in Alkohol; das gewöhnliche Salz enthält 5,45 Proc. oder 2 Aeq. Krystallwasser; aus warmen Lösungen krystallisirt es oft wasserfrei. Das wasserhaltende Salz giebt erst bei 130° einen Theil des Krystallwassers ab; bei 150° schmilzt es; bei 180° fängt es an sich zu zersetzen.

Opiansaures Silberoxyd: $AgO . C_{20} H_9 O_9 + HO$. Dieses Salz bildet kurze durchsichtige Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben, wie es scheint in Folge der Einwirkung des Lichts, bei fortgesetzter Einwirkung färbt es sich jedoch nicht dunkler. Das Salz enthält Krystallwasser, welches nahe bei 100° fortgeht, wobei es undurchsichtig wird; bei 200° schmilzt es und bildet, indem es sich zersetzt, eine dunkelgrüne, metallglänzende Flüssigkeit, welche später eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt, und endlich metallisches Silber zurücklässt.

Fe.

Opianschweflige Säure. Ein Zersetzungsproduct der Opiansäure durch Einwirkung von schwefliger Säure, 1844 von Wöhler entdeckt. — Die Säure enthält die Elemente von Opiansäure, in welcher statt 2HO 2 Aeq. schwefliger Säure enthalten sind. $HO . C_{20} H_9 O_9$ ist Opiansäure; $HO . C_{20} H_7 O_7 + 2 SO_2$ ist opianschweflige Säure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Opiansäure in wässeriger, schwefliger Säure durch Sieden gelöst; beim Erkalten scheidet sich nur dann Opiansäure ab, wenn ein Ueberschuss derselben angewandt war, oder wenn die Flüssigkeit nicht lange genug erhitzt wurde. Die Lösung schmeckt eigenthümlich bitter mit einem süfslichen Nachgeschmack; bei gelinder Wärme verdunstet, scheidet sich opianschweflige Säure als eine fein krystallinische, geruchlose Masse ab, welche nur bei anhängender Schwefelsäure etwas feucht erscheint. Mit Was-

ser übergossen, werden die Krystalle zum Theil zerlegt; die Lösung enthält freie schweflige Säure, wie der Geruch zeigt, und etwas unveränderte opianschweflige Säure; und der milchweifse Rückstand ist Opiansäure.

Wird in eine Auflösung von opianschwefligsaurem Salz Chlorgas geleitet, so fängt erst nach längerer Einwirkung die Bildung von schwefelsaurem Salz an, und die Umwandlung erfolgt immer nur unvollständig. Wenn man die an Basen gebundenen Säuren mit Salpetersäure erhitzt, so bildet sich kein schwefelsaures Salz, vielleicht weil eine gepaarte Schwefelsäure entsteht, die noch nicht weiter untersucht ist. Erst beim Schmelzen mit salpetersauren Alkalien wird die schweflige Säure der Verbindung vollständig zu Schwefelsäure oxydirt.

Opianschwefligsaure Salze werden leicht direct erhalten, wenn die frisch bereitete, noch überschüssige schweflige Säure enthaltende, opianschweflige Säure mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt wird; diese Salze lösen sich in der Flüssigkeit unter Aufbrausen, und es bilden sich krystallisirbare opianschwefligsaure Salze.

Opianschwefligsaurer Baryt: $BaO . C_{20}H_7O_7 . 2SO_2 + 3HO$. Das Salz krystallisirt in farblosen rhomboëdrischen Tafeln, es löst sich langsam in Wasser; erst bei 140° verliert es alles Krystallwasser, es wird dadurch milchweifs und fängt an sich zu zersetzen.

Opianschwefligsaures Bleioxyd: $PbO . C_{20}H_7O_7 . 2SO_2 + 6HO$. Es bildet farblose, stark glänzende, vierseitige Prismen mit zwei breiten Seitenflächen und zweiflächiger Zuspitzung, so dass die Krystalle sechsseitige Tafeln sind. Es ist luftbeständig; bei 100° wird es milchweifs ohne zu zerfallen und färbt sich dann am Licht gelb; bei 130° verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers; erst bei 170° wird es wasserfrei, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen, wie die gelbe Farbe und der Geruch zeigen; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es unter Entwickelung von schwefliger Säure. *Fe.*

Opianyl nennt Anderson[1]) ein von ihm 1853 entdecktes Zersetzungsproduct des Narkotins bei Einwirkung von Salpetersäure. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_8$ und kann daher als ein niedrigeres Oxyd der Opiansäure ($C_{20}H_{10}O_{10}$) angenommen werden, oder als das Radical derselben, welches durch Aufnahme von 2 O in Opiansäurehydrat übergeht.

Das Opianyl bildet sich nicht immer bei Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin, es scheint, dass es besonders bei langsam vor sich gehender Oxydation entsteht; die genaueren Umstände, unter welchen es entsteht, sind aber so wenig erforscht, dass seine Darstellung nicht immer gelingt.

Wird das Gemenge von 35 Thln. Salpetersäure, von 1,400 specif. Gewicht, mit 100 Thln. Wasser verdünnt, mit 14 Thln. Narkotin zusammengebracht und bei einer Temperatur von 49° erhalten, so scheidet sich bald Teropiammon (s. den Art. bei Opiammon) ab; nachdem dessen Bildung aufgehört hat, wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Kali übersättigt, wobei sich Cotarnin als ein krystallinisches Pulver absetzt; das alkalische Filtrat wird nun etwas eingedampft, worauf salpetersaures Kali auskrystallisirt; die Mutterlauge wird mit Alkohol be-

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. LXXXVI, S. 189.

handelt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Salzsäure übersättigt, wobei sich dann Opianyl mit Opiansäure und Hemipinsäure abscheidet. Dieser Niederschlag wird nun mit einer grofsen Menge Wasser zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen dieser Lösung krystallisirt zuerst das Opianyl heraus, und nur wenn zu wenig Wasser vorhanden ist, krystallisirt die Opiansäure gleichzeitig.

Das Opianyl krystallisirt in langen farblosen Nadeln, es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heifsem Wasser etwas löslicher. Es löst sich in Alkohol und in Aether. Für sich schmilzt es bei 100° und erstarrt bei 104,5°. Es löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, die farblose Lösung wird beim Erwärmen schön roth. Kochende Salpetersäure zersetzt das Opianyl; Schwefelwasserstoffgas zeigt keine Einwirkung darauf; es löst sich in wässerigem Kali oder Ammoniak, aber nicht mehr als in reinem Wasser; mit Metalloxyden verbindet es sich nicht.

Wird Opianyl mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, gekocht, so schmilzt es unter der Flüssigkeit zusammen, möglicherweise indem sich hier ein Hydrat bildet. Ein solches Opianylhydrat, $C_{20}H_{11}O_9$ oder $C_{20}H_{10}O_8 . HO$, erhielt Anderson einmal direct aus Narkotin, ohne es indess wieder erzeugen zu können; es zeigte die meisten Eigenschaften wie Opianyl, hatte aber eine abweichende Zusammensetzung und schmolz schon bei 96°. Bei 100° nahm es nicht an Gewicht ab. *Fe.*

Opianylwasserstoff. Das Narkotin zerfällt bei der Oxydation in Cotarnin und Opiansäure, Opianyl oder Hemipinsäure. Zieht man von der Zusammensetzung des Narkotins ($C_{46}H_{25}NO_{14}$) die Elemente des Cotarnins ($C_{26}H_{13}NO_6$) ab, so bleibt als Rest $C_{20}H_{12}O_8$. Es ist offenbar, dass dieser Körper durch Entziehung von Wasserstoff sich zuerst in Opianyl ($C_{20}H_{10}O_8$), dann unter Aufnahme von Sauerstoff in Opiansäure ($C_{20}H_{10}O_{10}$), und durch weitere Oxydation in Hemipinsäure ($C_{20}H_{10}O_{12}$) umwandelt. Diesen im Narkotin mit Cotarnin vereinigten Körper $C_{20}H_{12}O_8$ kann man auch als eine Wasserstoffverbindung des Opianyls ($C_{20}H_{10}O_8$) betrachten; und deshalb bezeichnet Anderson ihn als Opianylwasserstoff; er konnte ihn aber nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Opianyl darstellen, noch durch Gährung aus dem Narcotin abscheiden. *Fe.*

Opium. Dieses sehr schätzbare und schon lange in Gebrauch gewesene Arzneimittel ist der eingetrocknete Milchsaft aus den unreifen Samenkapseln des Schlafmohns (*Papaver somniferum*), einer sehr verbreiteten Pflanze, welche eigens zum Zweck der Opiumgewinnung cultivirt wird. Man hat zwar mit der Bereitung von Opium auch in den meisten Ländern von Europa, in Schweden, England, Frankreich, Deutschland, Italien und Griechenland Versuche gemacht, allein wenn auch hier und da, vielleicht durch besondere Sorgfalt im Anbau der Pflanze und in Behandlung des daraus erhaltenen Milchsaftes ein gutes Resultat erzielt wurde, so scheint doch im Ganzen dazu ein wärmeres Klima erforderlich zu seyn. Es sind gewisse Länderstriche in Kleinasien, in Aegypten und Indien, wo die Gewinnung des Opiums im Grofsen und mit Vortheil betrieben wird. Vielleicht wird auch Algier mit der Zeit ein gutes Opium in gröfserer Menge liefern. Von der Mohnpflanze

existiren übrigens mehrere Varietäten: mit weifsen, schwarzen und blauen Samen, mit runden und länglichen Samenkapseln. Die Erfahrung hat gelehrt, dass der blausamige und der mit birnförmigen Kapseln zur Opiumgewinnung am besten ist.

Das Verfahren bei der Bereitung des Opiums ist folgendes: bald nach dem Abfallen der Blumenblätter, wenn die Samenkapsel noch grün ist, macht man mit einem aus drei parallel laufenden Klingen bestehenden Messer oder mit einem anderen passenden Instrumente horizontale Einschnitte in dieselbe, mit der Vorsicht, dass nur die Oberhaut verletzt wird. Tiefere Einschnitte würden das Absterben der Kapsel und den Verlust des Samens zur Folge haben, welchen man im folgenden Jahre theils zur Aussaat, theils zur Gewinnung des Oels benutzt. Den nach Verletzung der Kapsel hervordringenden weifsen Saft lässt man über Nacht austrocknen und kratzt ihn am folgenden Morgen, wo er schon einige Consistenz erhalten und sich gebräunt hat, mit einem stumpfen Messer ab, wobei absichtlich oder unabsichtlich ein Theil der Epidermis mit abgeschabt wird, knetet die Masse unter Zusatz von Wasser oder, wie Texier angiebt, mit Speichel und bildet daraus rundliche Kuchen oder Brode, die man weiter eintrocknen lässt. Nach Belon unterbleibt in mehreren Gegenden Kleinasiens das Kneten, weshalb man nachher in den trockenen Kuchen noch einzelne Tropfen oder Thränen erkennen kann. Um das Zusammenkleben der noch nicht völlig trockenen Brode zu verhindern, umgiebt man sie einzeln mit den Stängel- und Blumen-Blättern des Mohns oder einer Ampferart, sowie auch mit den Samen der letzteren und bringt sie alsdann in den Handel.

Es kommen mehrere Sorten von Opium im Handel vor.

a) Türkisches Opium. Es wird im Innern von Kleinasien, etwa zehn Tagereisen weit von Smyrna bereitet und ist ein Monopol der tückischen Regierung, an welche es entweder in Smyrna oder in Constantinopel abgeliefert werden muss, weshalb auch die Benennungen »Smyrnaisches und Constantinopolitanisches Opium« vorkommen. Was sich bei der Ablieferung nicht als gut erweist, wird ausgeschossen und anderweitig abgesetzt. Das türkische Opium ist gewöhnlich in Rumexsamen, zuweilen auch in Blätter eingehüllt und bildet rundliche Brode von verschiedenem Gewicht, von einigen Unzen bis zu mehreren Pfunden. Es hat anfangs besonders im Innern noch Pillenconsistenz und trocknet allmälig so weit ein, dass es mit dem Hammer in Stücken geschlagen werden kann, die indess immer noch eine gewisse Zähigkeit haben. Die Farbe desselben ist im Innern gleichförmig gelbbraun, beim Trocknen allmälig dunkler werdend. Der Bruch ist mattglänzend und glatt. Beim Zerreiben giebt das türkische Opium ein gelbbraunes Pulver, welches an der Luft etwas dunkler wird. Der Geschmack ist bitter, der Geruch, besonders der noch weichen Stücke, eigenthümlich narkotisch. Mit Wasser giebt das türkische Opium eine klare, braune, sauer reagirende Auflösung und hinterlässt dabei eine schmutzig graubraune Masse, die wie coagulirt aussieht. Ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug trübt sich auf Zusatz von mehr Wasser und scheidet eine harzähnliche Substanz ab. Alkohol löst vom türkischen Opium noch mehr auf als Wasser. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien sowie von Gallusinfusion gefällt; so auch von Chlorcalcium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei. Im sehr verdünnten Zustande färbt sie sich mit Eisenchlorid roth.

b) Aegyptisches Opium. Diese Sorte soll in Constantinopel häufig aus Smyrnaer Opium umgearbeitet und dabei nicht selten mit Gummi versetzt werden. Es bildet gleichfalls rundliche, mehr oder weniger plattgedrückte Kuchen von 2 — 12 Unzen, die aber nie mit Rumexsamen, sondern mit Blättern bekleidet sind, an denen oft noch die Mittelrippe erkennbar ist und durch welche die Opiummasse hindurchschimmert. Diese hat die Farbe der Leberaloe und ist gleichmäfsig trocken, so dass man sie leicht zerschlagen kann. Der Bruch ist muschlig, wachsglänzend, der Geschmack wie beim Smyrnaer Opium, der Geruch aber schwächer. Mit Wasser giebt es eine wenig gefärbte Auflösnng, die sich gegen Reagentien ebenso verhält, wie die des türkischen Opiums.

c) Persisches Opium. Dieses Opium kommt, dem Lakritzen ähnlich, in cylindrischen Stangen vor, welche etwa eine Unze wiegen und mit Papier umwickelt sind. Es ist leberfarbig, von gleichmäfsiger Consistenz und riecht unangenehm muffig narkotisch. An der Luft wird es weich.

Diese Sorte ist selten im Handel und scheint auch keinen besonderen Werth zu haben.

d) Ostindisches Opium, bengalisches oder Opium von Malwa. Diese Sorte ist bislang wenig nach Europa gekommen, weil sie von Ostindien gröfstentheils nach China geht, wo sie von den Opiophagen und Opiumrauchern in ungeheuren Quantitäten consumirt wird. Das ostindische Opium wird in Bengalen, Bahar und Benares bereitet, zum Theil unter Beaufsichtigung der Regierung, und scheint von sehr verschiedener Beschaffenheit zu seyn. Die meisten Proben desselben stimmen darin überein, dass sie sehr dunkel gefärbt, oft sehr hart sind. Form und Gröfse der Brode ist variabel, ebenso die Umhüllung, die bald aus mehr oder weniger dichten Schichten von Blättern besteht, bald ganz fehlt. Auch der Geruch ist abweichend, er erinnert an Rauch, weshalb man vermuthen darf, dass das Opium zum Theil über Feuer getrocknet wird. Merck hat ein indisches Opium verarbeitet, welches sich in Wasser fast ohne Rückstand auflöste und in Glimmerblättchen gehüllt war.

Das Opium ist sehr der Verfälschung unterworfen. Man bereitet nämlich aus der ganzen Mohnpflanze durch Auspressen und Eintrocknen des Saftes ein Extract, welches dem echten Opium beigemischt, wo nicht ganz und gar dafür ausgegeben wird. Oder man bringt Opium zum Verkauf, welches durch Ausziehen mit Wasser den gröfsten Theil der wirksamen Stoffe eingebüfst hat, oder endlich kommen auch allerhand fremdartige Zusätze vor, als Thon, Gummi, Stärke, Reismehl, verschiedene fette Oele u. s. w. Bei einem so wichtigen Arzneimittel ist daher eine Prüfung, nicht nur der äufseren Beschaffenheit nach, sondern auch auf die Bestandtheile unerlässlich. Wie eine solche anzustellen, wird weiter unten folgen.

Das Opium ist für den Chemiker eine wahre Fundgrube interessanter Entdeckungen gewesen. Fast bei jeder veränderten Methode der Untersuchung hat man neue, chemisch wohl charakterisirte Stoffe entdeckt und selbst jetzt sind die Acten hierüber noch nicht geschlossen. Die bislang dargestellten und aufgefundenen Körper sind folgende:

Namen der Substanz:		Namen des Entdeckers:	
Narkotin (Opian)	Alkaloid.	Derosne	1804.
Morphin	desgl.	Sertürner	1804.
Codein (Papaverin)	desgl.	Robiquet	1833.
Pseudomorphin	desgl.	Pellétier	1835.
Thebain (Paramorphin)	desgl.	Pellétier und Couërbe	1835.
Papaverin	desgl.	Merck	1840.
Opianin	desgl.	Hinterberger	1851.
Narcein	indifferent.	Pellétier	1833.
Mekonin	desgl.	Dublanc.	1836.
Porphyroxin	desgl.	Merck	1837.
Mekonsäure	desgl.	Sertürner	1804.
Opiumsäure (ölige Säure)		Pellétier	1833.
Braune Säure		Pellétier	1833.
Harz			
Cerain			
Eiweifs			
Kautschuk			
Gummi			
Pflanzenfaser			
Flüchtiger Riechstoff			

Von unorganischen Substanzen: Kali, Ammoniak, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Chlor.

Das Verhältniss dieser Stoffe zu einander ist wechselnd, selbst in einer und derselben Opiumsorte, wie sich aus den weiter unten angeführten Analysen ergiebt. Es mag dies, abgesehen von den absichtlichen Verfälschungen, von verschiedenen Umständen herrühren: von der ungleichen Bereitungsart, von der Anwendung verschiedener Spielarten der Mohnpflanze, von dem Einflusse, welchen der Boden und das Klima auf dieselbe üben, so wie von dem Grade der Entwickelung, zu welchem sie gediehen ist. Dieser letztere Umstand scheint von besonderer Wichtigkeit zu seyn, da die Erfahrung gelehrt hat, dass sich in den reifen Mohnköpfen von den wirksamen Stoffen des Opiums wenig oder nichts mehr findet. Wenn Morphin in Menge vorhanden ist, so pflegt vom Narkotin um so weniger da zu seyn; findet sich viel Codein, so erhält man um so weniger Morphin. Eben so scheinen sich Narcein und Narcotin gegenseitig zu ergänzen, wie denn auch Schwefelsäure und Mekonsäure in solchem Verhältniss zu einander stehen. Robiquet hat Massen von Opium verarbeitet, die statt der Mekonsäure blofs Schwefelsäure enthielten. Pseudomorphin, Papaverin, Opianin und Porphyroxin kommen vielleicht nicht in jedem Opium vor, oder doch nur in verschwindend kleiner Menge. Der Werth des Opiums beruht hauptsächlich auf dem Gehalte an Morphin, von dem, der Erfahrung nach, die arzneiliche Wirkung vorzüglich abhängt. In der Regel beschränkt sich daher die Prüfung des Opiums auf die Bestimmung dieses Körpers. Letztere kann auf sehr verschiedene Weise angestellt werden.

Nach Merck kocht man eine halbe Unze Opium erst mit 8, dann 4 Unzen Branntwein aus, filtrirt und dampft das Filtrat nach Zusatz von 2 Drachmen kohlensaurem Natron zur Trockne ab. Der braune Rückstand wird in einem hohen Glascylinder mit Wasser aufgeweicht, die

braune Auflösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit etwas Wasser gewaschen, dann aber mit kaltem Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine Stunde in Berührung gelassen. Man bringt alles auf ein Filter, wäscht mit Alkohol nach und löst dann den Niederschlag in einer halben Unze destillirtem Essig auf, der mit gleich viel Wasser verdünnt ist, filtrirt, wäscht mit einer halben Unze desselben sauren Wassers nach und schlägt aus dem Filtrat das Morphin unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe durch Ammoniak nieder, wovon man einen kleinen Ueberschuss anwendet. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Von gutem Opium muss das Loth 30 — 40 Gran Morphin liefern.

Duflos versetzt den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Opiums mit $1/_8$ vom Gewicht desselben an gepulvertem zweifach kohlensaurem Kali und lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden stehen, dann wird sie von dem gefällten Narkotin abfiltrirt und gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht. Nach 24 Stunden ist das Morphin als krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Um dasselbe von anhängendem Narkotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, setzt der Lösung so viel Weingeist zu, dass das Ganze $9/_4$ des angewendeten Opiums beträgt und schlägt das Morphin durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak nieder. Das Narkotin bleibt mit einer geringen Menge Morphin in der geistigen Flüssigkeit aufgelöst.

Nach Mohr zieht man das Opium dreimal mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge und giefst sie dann nach dem Filtriren in kochende Kalkmilch, welche an Kalk ungefähr $1/_4$ — $1/_6$ des Opiums enthält. Man lässt den Brei einige Minuten kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium, wo er mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepresst wird. Die abgelaufene weingelbe Flüssigkeit wird eingedampft bis zum doppelten Gewichte des Opiums, wenn es nöthig ist, filtrirt und dann im Kochen mit Salmiakpulver, $1/_{16}$ vom angewandten Opium, versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Thierkohle wird es gereinigt.

Eine vierte Methode besteht darin, dass man die wässerigen Auszüge des Opiums mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Wasser so lange auswäscht, als das Durchlaufende noch merklich bitter schmeckt und zur Entfernung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entstandene Schwefelblei lässt man einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, die dadurch weingelb wird, filtrirt dann und setzt vorsichtig Ammoniak zu, welches zunächst einen harzigen, narkotinhaltigen Niederschlag hervorbringt, der sich fest an die Gefäfswände setzt. Man giefst davon ab und schlägt dann das Morphin durch ferneren Zusatz von Ammoniak nieder.

Man kann auch das Opium statt mit Wasser, mit verdünnter Essigsäure ausziehen und die Flüssigkeit mehrmals eindampfen und in Wasser wieder auflösen, bis fast alle freie Säure verflüchtigt und gleichzeitig das Narkotin nebst Extractivstoff unlöslich geworden ist. Alsdann fällt man das Morphin mit Ammoniak, wäscht es mit Wasser und Weingeist, und lässt es endlich aus absolutem oder 90procentigem Alkohol auskrystallisiren.

Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal nacheinander mit kaltem Wasser aus, dampft die Auszüge zur Extractdicke ein und behandelt das Extract dann wieder mit Wasser, so lange sich dasselbe färbt. Die Auflösung wird kochend heifs mit Ammoniak gefällt. Nach vollständigem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol von 0,94 specif. Gewicht bis zur völligen Entfärbung, und löst ihn hierauf in kochendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht unter Zusatz von etwas Thierkohle, filtrirt und lässt das Morphin auskrystallisiren, nachdem die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden. Aus den Mutterlaugen schiefst beim allmäligen Verdunsten noch etwas Morphin an.

Guilliermond zerreibt das zerkleinerte Opium dreimal mit dem dreifachen Gewicht Alkohol von 71⁰ und filtrirt in ein weitmündiges Gefäfs, welches etwa $^1/_4$ des angewandten Opiums an Aetzammoniak enthält. Nach 12 Stunden haben sich ziemlich grofse gefärbte Krystalle von Morphin abgeschieden, zwischen welchen man leichte glänzende Nadeln von Narkotin bemerkt. Beide werden auf Leinen gebracht und zur Befreiung von mekonsaurem Ammoniak mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann trocknet man sie und wirft sie in ein Gefäfs mit etwas Wasser, wo die leichten Narkotinkrystalle oben auf schwimmen und von dem schwereren Morphin abgegossen werden können.

Endlich ist noch Gregory's Methode anzuführen. Die mit Wasser von + 38⁰ bereiteten Auszüge des Opiums werden zur Neutralisation der freien Säure mit kleinen Stückchen Marmor versetzt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Alsdann fügt man Chlorcalcium hinzu, kocht einige Minuten und giefst die Flüssigkeit in ein weitmündiges Gefäfs, worin sie wieder mit etwas Wasser verdünnt wird. Dadurch wird eine Menge harzähnlicher Flocken abgeschieden. Das geklärte Liquidum dampft man wieder mit Zusatz von Marmorstückchen ab, trennt dasselbe auf's Neue von dem sich bildenden Absatze, der aus mekonsaurem Kalk besteht, und prüft es, ob hinreichend Chlorcalcium vorhanden ist, indem man etwas davon mit der, beim ersten Abdampfen der Opiumauszüge erhaltenen Flüssigkeit mischt. Es muss sich mekonsaurer Kalk abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so ist noch Chlorcalcium hinzuzuthun. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Morphin ab, welches durch Leinwand von einer braunen Mutterlauge befreit und dann aus Wasser zweimal umkrystallisirt wird, das erste Mal unter Zusatz von Marmor, das zweite Mal mit Hinzufügung von etwas Salzsäure zu der Auflösung. Endlich löst man das Salz noch einmal in kochendem Wasser, stumpft die freie Säure mit Kreide ab und digerirt mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung. Das Filtrat dampft man nun entweder zur Krystallisation ab, oder man schlägt daraus erst mit Ammoniak das Morphin nieder, und dann aus der vom Niederschlage abfiltrirten und concentrirten Flüssigkeit des Codein mit Kalilauge.

Zu einer allgemeinen Analyse des Opiums, d. h. zur Auffindung und Trennung aller oder doch der meisten Bestandtheile desselben hat Pelletier[1]) eine Methode angegeben. Das zerkleinerte Opium wird durch wiederholte Maceration mit kaltem Wasser in zwei Theile geschieden, wovon der eine in Wasser löslich, der andere unlöslich ist (Opiumrückstand).

[1]) Journ. de Pharmac. 1832, Sept. p. 87. ff.

Die wässerige Auflösung verdampft man zum festen Extract und behandelt dieses mit Wasser, wobei ein Rückstand bleibt, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als Narkotin erweist. Die von diesem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und mit dem Niederschlage ein Weilchen gekocht. Heifs filtrirt, setzt sie beim Erkalten ziemlich reines Morphin in Krystallen ab. Auf dem Filter bleibt eine andere Portion desselben, welche mit einer harzähnlichen Substanz gemengt ist und durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Nachdem der gröfste Theil des Morphins mit Ammoniak aus der Flüssigkeit niedergeschlagen worden, verdampft man diese bis zur Hälfte, wonach sich noch etwas Morphin ausscheidet, filtrirt und setzt Barytwasser zu. Es schlägt sich mekonsaurer Baryt nieder, welcher, nachdem er durch kochenden Alkohol von einer färbenden Materie befreit worden, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Mekonsäure nach gehöriger Concentration in Krystallen ab.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Mekonsäure durch Barytwasser entfernt ist, versetzt man mit kohlensaurem Ammoniak, um den überschüssigen Baryt niederzuschlagen, kocht sie dann, damit sich das Uebermaafs des Ammoniaksalzes verflüchtige und stellt sie, zur Syrupsconsistenz eingedampft, an einen kühlen Ort, wo sie zu einer pulpösen Masse erstarrt, die mit Krystallen durchzogen ist. Durch Abgiefsen und Pressen zwischen Leinwand sucht man die Krystalle für sich zu erhalten und löst sie dann in kochendem Alkohol auf, der eine schwarzbraune klebrige Masse hinterlässt, wovon weiter unten die Rede seyn wird. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, setzen sich Krystalle von Narcein ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle gereinigt werden.

Die obenerwähnte pulpöse Materie, imgleichen die Mutterlauge des Narceins, färbt sich mit Aether gelb und tritt an denselben Mekonin ab, welches durch Umkrystalliren aus Wasser von etwas Narkotin und einer fetten Substanz befreit wird.

Die schwarzbraune klebrige Masse, welche bei Auflösung des Narceins in Alkohol hinterbleibt, ist in Wasser nur zum Theil löslich. Was dabei zurückbleibt, gleicht dem anfangs erhaltenen Opiumrückstande und kann diesem hinzugefügt werden. Die Auflösung enthält neben einer durch Alkohol fällbaren gummiartigen Substanz einen braunen, sauer reagirenden Körper, welcher mehrere Metallsalze fällt und nachdem er aus seiner Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden, wiederum eine braune Flüssigkeit giebt.

Die oben angegebene Darstellung des Narceins und Mekonins ist mit Schwierigkeiten verknüpft, insofern man nicht leicht die richtige Concentration der Flüssigkeit trifft. Entweder ist sie nicht concentrirt genug und geht dann in Gährung über, die alles zerstört, oder sie ist zu concentrirt und dann bilden sich keine Krystalle. Pelletier hat daher später empfohlen, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Syrup eindampfe, wodurch sie in der Ruhe jedenfalls zu einer krystallinischen, honigdicken Masse erstarre. Man lässt von den Krystallen die zähe Flüssigkeit ablaufen, presst jene zwischen Leinen und löst sie in gelinde erwärmtem Alkokol, wobei Kautschuk und eine extractähnliche Masse zurückbleiben. Die spirituöse

Flüssigkeit setzt nach gehöriger Concentration Krystalle ab, welche durch Auflösen in Wasser mit Zusatz von Thierkohle zu reinigen sind. Sie enthalten nicht blofs Narcein und Mekonin, sondern auch salzsaures Morphin, Codein und Ammoniak. Uebergiefst man sie mit soviel Wasser, dass sich bei + 50° C. $^9/_{10}$ davon auflösen, so bleibt fast reines Narcein zurück. Die wässerige Lösung lässt man von Neuem krystallisiren und zieht daraus das Mekonin mit Aether aus.

Es bleibt nun noch der in Wasser unlösliche Opiumrückstand zu untersuchen übrig (s. oben). Man behandelt denselben wiederholt mit warmem Alkohol von 36 B., wodurch er in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen, zerlegt wird. Die Lösung, bis auf ein Viertel abdestillirt, giebt eine bedeutende Menge Narkotin. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft, liefert bei gleicher Behandlung mit Alkohol noch mehrere Male Narkotinkrystalle, und hinterlässt endlich eine salbenartige, schwärzliche Masse, aus welcher kochendes Wasser eine gummige Substanz auszieht. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich an der Oberfläche noch etwas Narkotin aus.

Lässt man nun auf die Behandlung mit Wasser noch eine Extraction mit Aether folgen, so nimmt dieser eine ölartige Säure, verunreinigt mit etwas Narkotin, auf und hinterlässt das Opiumharz als eine zerreibliche, braune, geschmacklose Masse. Die ölige Säure wird vom Narkotin durch Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure befreit.

Der in warmem Alkohol unlösliche Bestandtheil des Opiumrückstandes wird von Aether zum Theil aufgenommen, bei dessen Verdunstung eine braune, sehr elastische Materie zurückbleibt, die mit Kautschuk die gröfste Aehnlichkeit hat.

Was nun endlich weder von Alkohol noch Aether aufgelöst worden, scheint aus Pflanzenfaser und Bassorin zu bestehen.

Der Riechstoff des Opiums geht in das darüber abdestillirte Wasser über, ohne sich jedoch als Oel abzusondern.

Couërbe's [1]) Analysirungsmethode des Opiums ist folgende: Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Opiums wird bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und auf 1 Pfd. Opium mit etwa 2 Unzen Chlorcalcium versetzt. Man erhitzt zum Kochen. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche schwefelsauren und mekonsauren Kalk, salzsaures Morphin und Codein enthält. Durch Pressen zwischen Leinwand sondert man von diesen Krystallen eine braune Mutterlauge ab, welche mekonsauren Kalk, Morphin, Narcein, Thebain, Mekonin und Narkotin enthielt. Diese wird concentrirt und dann wieder mit salzsaurem Wasser verdünnt, wodurch sich an der Oberfläche eine braune, huminähnliche Masse absondert, die mit einem Schaumlöffel abgenommen wird. Die so geklärte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch Morphin und Thebain niedergeschlagen werden. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Thebain mit Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten desselben sich bildenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle.

Die ammoniakalische Flüssigkeit dampft man zu dünner Syrupsconsistenz ein und schüttelt sie mit Aether, welcher Mekonin daraus aufnimmt, das durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisiren aus Was-

[1]) Annal. de Chim. et de Pharm. LV, p. 136 ff.

ser zu reinigen ist. Hat man es vorzugsweise auf die Gewinnung des Mekonins abgesehen so kann man auch den durch Chlorcalcium gefällten Opiumauszug unmittelbar eindicken und mit Aether behandeln.

Wenn der Aether nichts mehr aufnimmt, so decantirt man die schwarze, erschöpfte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen mekonsauren Kalk und stellt sie an einen kühlen Ort, wo sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man auspresst. Aus dem Pressrückstande zieht kochender Alkohol das Narcein aus, welches durch Behandlung mit heifsem Wasser gereinigt wird.

Das gleich anfangs erhaltene Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein trennt man durch heifsen Alkohol von dem dasselbe begleitenden Kalksalze, reinigt es durch Behandlung mit kochendem Wasser und Thierkohle und schlägt dann durch Ammoniak das Morphin daraus nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Codein nebst ein wenig Morphin enthält, wird concentrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Codein sondert sich zunächst in Gestalt eines Oels ab, welches nach und nach krystallinisch erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether, welcher das anhängende Morphin zurücklässt.

Das Narkotin zieht man aus dem Opiumrückstande mit kochendem Alkohol aus, bei dessen Erkalten es krystallisirt.

Auch Riegel[1]) hat eine Methode angegeben, nach welcher man die meisten Bestandtheile des Opiums, namentlich auch das Porphyroxin erhält. Darnach extrahirt man zunächst das gepulverte Opium mit kochendem Aether, destillirt den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, welches Mekonin daraus aufnimmt, das durch Abdampfen, Behandlung mit Aether und Thierkohle rein gewonnen wird.

Das mit Wasser erschöpfte ätherische Opiumextract wird hierauf mit kochendem Alkohol vollständig ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich eine Krystallmasse ausscheidet, die man wieder in kochendem Alkohol auflöst. Die Auflösung giebt mit Aetzammoniak einen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst und damit zur Syrupsdicke verdunstet wird. Allmälig schiefst nun salzsaures Narkotin an, welches von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Porphyrexin gefällt wird, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln anschiefst.

Der mit Wasser und Alkohol erschöpfte ätherische Auszug besteht aus Fett, Harz und Kautschuk, welches letztere bei Behandlung mit Kalilauge aufgelöst zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Theil des Opiums wird mit Wasser extrahirt und der concentrirte Auszug mit Chlorcalcium gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemenge von mekonsaurem (und schwefelsaurem) Kalk mit salzsaurem Codein und Morphin ab, welche letztere durch Ausziehen mit Wasser von jenem getrennt werden. Das Morphin fällt man mit Ammoniak, das Codein aus dem concentrirten Filtrat mit Kalilauge.

Die vom mekonsauren Kalk abgesonderte braune, dickliche Flüssigkeit wird mit salzsaurem Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus Morphin und Thebain, welches letztere von jenem durch Aether getrennt wird. Aus der mit Ammoniak ge-

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmac. XI, S. 100 ff.

fällten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdunsten Narcein aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Zur Uebersicht folgen hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen Opiumsorten.

Mulder hat fünf Sorten smyrnaisches Opium untersucht.

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)	(5.)
Narkotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codein	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcein	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Kautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiartiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

In diesen Analysen scheint die Menge des Narceins zu hoch ausgefallen zu seyn.

Schindler hat drei Sorten Opium analysirt.

	Opium von Smyrna.	Opium von Constantinopel.	Opium von Aegypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codein	0,25	0,52	
Mekonin	0,08	0,30	
Narkotin	1,30	3,47	2,68
Narcein	0,71	0,42	
Mekonsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsaurer Kalk	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim Kautschuk, saures Fett und Pflanzenfaser	26,25	17,18	
Braune, in Alkohol u. Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,46	

Biltz hat vier Sorten Opium, wovon drei bei Erfurt gewonnen, mit folgenden Resultaten analysirt.

	Orientalisches Opium.	Bei Erfurt von blauem Mohn gesammeltes Opium.		Bei Erfurt von weifsem Mohn gesammeltes Opium.
		1830.	1829.	
Morphin	9,25	20,00	16,50	6,85
Narcotin	7,50	6,25	9,50	33,00
Mekonsäure (nicht rein)	13,75	18,00	15,00	15,30
Bitterer Extractivstoff	21,10	8,50	19,75	10,00
Extractabsatz	7,75	4,75	3,75	2,20
Pflanzeneiweifs	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel) . .	6,25	7,65	9,75	6,80
Kautschuk	2,00	10,50	3,25	4,50
Gummi mit Kalkerde	1,25	0,85	0,80	1,10
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphorsäure, Kalkerde — Eisenoxyd — Thonerde . . .	1,50	1,85	1,50	1,15
Pflanzenfaser und fremde Substanzen	3,75	0,80	0,75	1,50
Ammoniak und flüssiges Oel, Spur	—	—	—	
Verlust	3,00	1,10	4,10	1,60

Wp.

Opiumfett, ölartige Säure des Opiums. Zusammensetzung [1] $C_6 H_6 O$, (vergl. den Art. Opium, allgemeine Analyse von Pellétier). Dieser zuerst von Pellétier dargestellte Körper wird auf folgende Art gewonnen: Der nach möglichster Erschöpfung des Opiums mit kaltem Wasser bleibende Rückstand wird mit warmem, doch nicht bis zum Kochen erhitztem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht wiederholt ausgezogen. Man filtrirt jedesmal erst nach dem Erkalten, damit sich das etwa aufgelöste Kautschuk absetze, und destillirt den Alkohol bis auf $^3/_4$ ab. Das beim Erkalten anschiefsende Narkotin wird abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand wieder mit kochenhem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht aufgenommen, bei dessen Erkalten eine neue Portion Narkotin auskrystallisirt. Diese Operation wiederholt man, bis alles Narkotin entfernt ist, und behandelt den beim Abdampfen gebliebenen Rückstand so lange mit kochendem Wasser, als dieses etwas davon aufnimmt. Alsdann extrahirt man mit Aether, welcher mit Hinterlassung des Opiumharzes die ölige Säure aufnimmt und beim Verdunsten in flüssiger Form zurücklässt, jedoch noch mit Narkotin verunreinigt. Man entfernt dieses durch Schütteln mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält. Das Fett schwimmt oben auf und lässt sich abnehmen.

Die ölige Säure ist gewöhnlich gelb oder bräunlich, doch scheint dies noch auf einer Beimengung zu beruhen, da sie Pellétier auch ganz farblos erhalten hat. Sie ist weich, fast flüssig und schmeckt scharf und brennend. Die saure Reaction derselben verliert sich nicht durch wiederholtes Waschen. Von Alkohol, Aether und Oelen wird sie aufgelöst, mit Alkalien bildet sie sofort Seifen. *Wp.*

Opiumharz. Zusammensetzung: $C_{16} N H_{23} O_6$, Pellétier [2]).

[1]) Annal. de chim. et de Pharm. L, p. 276 ff.
[2]) Desgleichen.

Ueber die Darstellung dieses Körpers vergleiche den Art. Opiumfett.

Das Opiumharz ist braun, ohne Geschmack und Geruch und wird beim Erwärmen fast flüssig. In höherer Temperatur bläht es sich stark auf, giebt viel brenzliches Oel und brennbare Gase. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Alkalien. Ob es wirklich zu den Harzen zu rechnen ist, bleibt wegen seines Stickstoffgehaltes zweifelhaft.

Wp.

Opiumsäure syn. mit Meconsäure.

Opobalsam s. Balsam de Mecca.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist der Name eines häufig zu Einreibungen benutzten Arzneimittels, welches bereitet wird, indem man Seife und Camphor in Alkohol auflöst, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarin-Oel hinzusetzt, die Unreinigkeiten absetzen lässt und noch warm filtrirt. Beim Erkalten gesteht das Präparat zu einer gallertartigen, mehr oder weniger durchsichtigen, klaren Masse, welche auf der warmen Hand leicht zergeht.

Die preufsische Pharmakopoe giebt zur Bereitung des Opodeldoks folgende Vorschrift:

$1\frac{1}{2}$ Unze medicinische Seife und $\frac{1}{2}$ Unze Camphor werden in einem gläsernen Kolben im Wasserbade so lange mit 20 Unzen Alkohol erwärmt, bis die Auflösung erfolgt ist. Dann filtrirt man noch warm in ein verschliefsbares Gefäfs und fügt $\frac{1}{2}$ Drachme Thymian-, 1 Drachmen Rosmarin-Oel und $\frac{1}{2}$ Unze Salmiakgeist hinzu. Die nochmals erwärmte Flüssigkeit wird in kleine Gläser vertheilt, die man in kaltem Wasser möglichst schnell erkalten lässt.

Die hannoversche Pharmakopoe schreibt vor: Hausseife und weifse spanische Seife von jeder $1\frac{1}{2}$ Unzen, Camphor 3 Drachmen, Alkohol 14 Unzen, Salmiakgeist 3 Drachmen, Rosmarinöl 1 Drachme, Thymianöl $\frac{1}{2}$ Drachme.

Das Gelatiniren des Opodeldoks hängt hauptsächtlich von dem Gehalt der Seife an stearinsaurem Natron ab. Von einer, aus reiner Stearinsäure mit Natronlauge bereiteten Seife, braucht man, nach Mohr, nur 1 Drachme, um 3 Unzen Alkohol zum Gestehen zu bringen.

Nicht selten trübt sich der Opodeldok nach einiger Zeit, indem sich durch die ganze Masse kleine weifse, sternförmig gruppirte Körnchen von stearinsaurem Natron abscheiden, wodurch er unansehnlich wird. Man kann dies durch Anwendung von Butterseife vermeiden, welche keine Stearinsäure enthält. Oder man lässt den trübe gewordenen Opodeldok in möglichst gelinder Wärme wieder flüssig werden und giefst das Flüssige von den sich absetzenden Körnchen ab.

Zum Filtriren der weingeistigen Seifenlösung bedient man sich zweckmäfsig eines Blechtrichters mit doppelten Wänden, der mit einem passenden Deckel verschlossen werden kann. In den Zwischenraum zwischen der äufsern und innern Trichterwand giefst man heifses Wasser, um das Gelatiniren der Flüssigkeit auf dem Filter zu verhindern. Wenn das Wasser erkaltet ist, so zieht man es durch ein seitlich unten am Trichter befindliches Rohr ab und giefst wiederum warmes in den Zwischenraum, oder man versieht den Trichter unten an der Seite mit einem etwas längern verschlossenen Rohre, unter welches während der

Zeit des Filtrirens eine brennende Spirituslampe gestellt wird, die das Wasser warm erhält (s. den Art. Filtriren Bd. III, S. 122).

Das rasche Erkälten des Filtrats ist nach Einigen zur Erzielung eines klaren Opodeldoks nicht dienlich, im Gegentheil soll das Präparat besser werden, wenn man die damit gefüllten Gläser in warmes Wasser stellt und mit diesem erkalten lässt.

Man hat auch einen flüssigen Opodeldok. Dieser ist entweder mit Oelseife bereitet, oder man nimmt dazu ein geringeres Verhältniss von Seife. *Wp.*

Opopanax ist der Name eines Gummiharzes, welches in der Levante und im südlichen Europa durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere, *Pastinaca Opapanax*, gewonnen wird. Es bildet bräunliche, unregelmäfsige, eckige oder kugelige Körner von der Gröfse einer Erbse bis zu der einer Wallnuss. Auf dem Bruche sind sie wachsglänzend, heller oder dunkler marmorirt und lassen sich leicht zerreiben. Sie riechen nach Liebstöckel und Ammoniakgummi, schmecken stark bitter und balsamisch und schmelzen beim Erhitzen nur unvollständig, unter Verbreitung eines widrigen knoblauchartigen Geruchs. Mit Wasser zerrieben, giebt das Opopanax eine gelbe Emulsion, welche sauer reagirt und woraus sich das Harz bald absetzt. Von Alkohol wird es nur theilweise zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst. Nach Pellétier besteht es aus

Harz	42
Wachs mit Spuren von Kautschuk . . .	0,3
Gummi	33,4
Stärke	4,2
Aepfelsäure	2,8
Bitterer Substanz	1,6
Salzartiger, unlöslicher Substanz	9,8
Wasser und Spur von ätherischem Oel .	5,0

Das Harz ist rothgelb, bei + 50° schmelzbar, in Alkohol und Aether leicht löslich. Salpetersäure bildet dann allmälig eine gelbe Masse von ranzigem Geruch nebst Bitterstoff und Oxalsäure. Von Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder gefällt. Nach Johnston besteht es aus $C_{40}H_{25}O_{14}$.

Das Gummi ist gelb, an den Kanten durchscheinend. Mit Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die von basisch essigsaurem Blei und Alkohol, nicht aber von Bleizucker, von Quecksilber- und Silber-Salzen, sowie von Kalkwasser gefällt wird. Von Salpetersäure wird es in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. *Wp.*

Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.

Orangit (in Bezug auf die Farbe) nannte Krantz ein zu Brevig in Norwegen vorkommendes Mineral, in welchem Bergmann [1]) das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalles — von ihm Donarium genannt — gefunden zu haben glaubte, bis sich derselbe durch spätere Untersuchungen von Damour [2]) und Berlin [3]) überzeugte, dass die-

[1]) Annal. der Physik, Bd. 82, S. 561 und Bd. 85, S. 558.
[2]) Ebendas. Bd. 85, S. 555.
[3]) Ebendas. Bd. 85, S. 556.

ses Oxyd mit der Thorerde identisch sey. Bergmann und Berlin haben den Orangit analysirt und darin gefnnden:

Kieselerde	17,70	17,78
Thorerde (Donaroxyd)	71,25	73,29
Kalkerde } Kohlensäure }	4,04	0,92 —
Eisenoxyd	0,31	0,96 [1])
Talkerde, Manganoxydul	0,21	—
Kali, Natron	0,30	—
Wasser	6,90	7,12
	100,71	100,07

Nach Berlin ist der Orangit entweder nur eine reinere Art des Thorit ($3\,ThO\,.\,SiO_3 + 3\,HO$), oder eine durch geringeren Wassergehalt davon verschiedene Species von der Zusammensetzung $3\,ThO\,.\,SiO_3 + 2\,HO$. Findet sich im Zirkonsyenit der genannten Gegend, begleitet von Mosandrit und Thorit. *Th. S.*

Orceïn, Orceïnsäure von Berzelius, Beta-Orceïn von Kane[2]), ist das gefärbte Product, welches bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin bei Gegenwart von Wasser sich bildet; es ist namentlich zuerst von Robiquet, später von Dumas und von Kane untersucht; es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Heeren untersuchten Flechtenroth (s. Bd. II, S. 970).

Die Zusammensetzung des Orceïns ist, nach Dumas, $C_{16}H_8NO_7$; Kane hatte für sein Beta-Orceïn, welches hierher gehört, die Formel $C_{18}H_{10}NO_8$ gegeben; Laurent und Gerhardt stellen die Formel $C_{14}H_7NO_6$ auf. Auf die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel lässt sich aus der Elementaranalyse der Substanz nicht mit Sicherheit schliefsen; die von Dumas und von Kane erhaltenen Resultate stimmen nahe genug mit allen diesen Formeln, besonders wenn man dabei berücksichtigt, dass die frühere Methode der Stickstoffbestimmung ungenaue Resultate gab, und dass man es hier mit einem Körper zu thun hat, der amorph ist und der keine bestimmten Verbindungen eingeht, so dass man kein Mittel hat, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Die Zusammensetzung des Orceïns muss seiner Bildung nach zu der Zusammensetzung des Orcins in einem einfachen Verhältniss stehen, da es aus diesem unter Mithülfe von Wasser entsteht, bei Einwirkung von Ammoniak und Luft; hat man nun die Formel des Orcins zu $C_{14}H_8O_4$, so ist die Reaction wahrscheinlich folgende:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 6\,O = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Orceïn.}} + 4\,HO.$$

Welche Zusammensetzung dem Orceïn auch zukommen möge, es enthält jedenfalls ein höheres Oxyd als das Orcin; ob der Stickstoff je-

[1]) Nebst Uranoxyd, Zinnoxyd und Vanadinsäure.

[2]) Literatur. Robiquet: Annales de chim. et de phys. [2me sér.] XLII, p. 245; Journ. de pharmac. Juin 1835, und darus Annal. der Chem. u. Pharm. XV, S. 289. — Dumas: Annal. der Chem. u. Pharm. XXVII, S. 145. — Kane: Annal. der Chem. u. Pharm. XXXIX, S. 42. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et de phys. [3me sér.] XXIV, p. 320; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 308.

doch als Ammoniak oder als Amid darin ist, ist ganz unbestimmt; nimmt man es als Amid, so ist das Orceïn vielleicht $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\H_2N\end{matrix}\right\}O_6$, das Amid eines Oxyds $C_{14}H_6O_6$, in dem 1 Aeq. H durch NH_2 ersetzt ist.

Das Orceïn entsteht nachweislich aus Orcin unter Einfluss von Luft und Ammoniak; es entsteht unzweifelhaft auch aus verschiedenen anderen verbundenes Orcin enthaltenden oder dem Orcin analogen färbenden Flechtenbestandtheilen unter ähnlichen Bedingungen wie aus Orcin selbst. So ist das Orceïn auch das Endproduct der Zersetzung des Erythrins, welches sich, nach Kane, unter Mitwirkung von Luft, Ammoniak und Wasserbestandtheilen und unter Abscheidung von Kohlensäure zuerst in Amarythrin, dann in Azoerythrin und endlich in Orceïn umsetzt. Die Zusammensetzung der genannten einzelnen Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; es ist daher nicht thunlich, diese allmälige Umsetzung durch die betreffenden Formeln anschaulich zu machen. Bei der Bildung von Orceïn lässt sich als nicht unwahrscheinlich annehmen, dass die letzte Oxydationsstufe, das eigentliche Orceïn, nicht unmittelbar aus dem Orcin entstehe, sondern dass zuerst Mittelstufen sich bilden, niedrigere Oxydationsstufen, die durch weitere Aufnahme von Sauerstoff zuletzt in Orceïn übergehen. Kane hat eine solche Mittelstufe isolirt und bezeichnet sie als Alpha-Orceïn, ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_7NO_4$, sie hat dieselben Eigenschaften fast wie das eigentliche oder Beta-Orceïn und unterscheidet sich von diesem nur in der Zusammensetzung.

Betrachtet man die Orceïne als Amidverbindungen, in welchen 1 H vertreten ist, durch 1 NH_2, so bilden die entsprechenden Oxyde mit dem Orcin eine einfache Oxydreihe, wie Alkohol, Aldehyd und Essigsäurehydrat:

$C_{14}H_8O_4$ = Orcin
$C_{14}H_6O_4$ giebt als Amid das Alpha-Orceïn
$C_{14}H_6O_6$ ist das Radical des Beta-Orceïns.

Die Bildung des Beta-Orceïns erfolgt am leichtesten, wenn man eine flache Schale mit geriebenem Orcin neben eine andere mit flüssigem Ammoniak stellt und dann beide mit einer grofsen Glasglocke bedeckt. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, setzt man es der Luft aus, um das überschüssige Ammoniak abdunsten zu lassen, löst es dann in Wasser mit Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und fällt aus der schön röthlich violetten Lösung das Orceïn mit Essigsäure.

Die Orseille (s. d. Art.) enthält Orceïn; um es aus dieser Farbe darzustellen, versetzt man die Masse mit etwas Salzsäure, trocknet sie, und kocht den trockenen Rückstand wiederholt mit Weingeist aus, so lange sich die Lösung noch färbt; die weingeistigen Lösungen werden abdestillirt, der Rückstand wieder eingetrocknet, zuerst mit Wasser ausgewaschen und dann mit Aether extrahirt, so lange dieser noch gefärbt wird. Es bleibt dann das Orceïn als ein amorphes schön carmoisinrothes Pulver zurück; es ist in reinem Wasser kaum löslich, ertheilt demselben jedoch eine rothe Farbe; durch Salze, Kochsalz u. dergl. wird es vollständig wieder abgeschieden; in Alkohol löst es sich leicht mit carmoisinrother Färbung; in Aether ist es unlöslich.

Wasserstoff verbindet sich im *status nascens* mit Orceïn zu einer farblosen Verbindung, dem Leucorceïn, welches aber nur in Verbindung

mit Basen bekannt ist. Eine Verbindung von Leucorceïn mit Zinkoxyd entsteht, wenn man eine Lösung von Orceïn in wässerigem Ammoniak mit Salzsäure schwach ansäuert und einen Zinkstreifen hineinbringt. Die farblose Lösung, welche sich aber schnell an der Luft röthet, enthält leucorceïnsaures Zinkoxyd, welches durch Zusatz von Ammoniak aus dieser Lösung als ein farbloser Niederschlag gefällt wird, wahrscheinlich $2 ZnO . C_{14} H_9 NO_6$, wornach also 2 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Orceïn vereinigt hätten, ob direct oder unter Bildung von Wasser, ist nicht entschieden; überhaupt lässt sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Genauigkeit ermitteln, weil der Niederschlag sich leicht an der Luft oxydirt, dabei roth, selbst purpurroth wird. Ein mit der gröfsten Vorsicht bereiteter, zuletzt bei 138⁰ in einem Strom von Kohlensäure getrockneter blassröthlicher Niederschlag gab nahezu die angegebene Zusammensetzung.

Die Lösung des Orceïns wird auch durch Schwefelwasserstoff, wie durch Schwefelammonium entfärbt, wahrscheinlich unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff. Eine Lösung von Orceïn in Ammoniak oder in Kali wird beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, oder auf Zusatz von Schwefelammonium farblos oder bräunlich.

Wird zu in Wasser vertheiltem orceïnsauren Bleioxyd ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos; diese Lösung enthält eine farblose Verbindung von Orceïn mit Schwefelwasserstoff; der schwarze Niederschlag ist eine farblose Verbindung von Schwefelblei mit Orceïn; Alkohol, selbst kochend, entzieht ihr nicht das Orceïn; wird der Niederschlag aber mit Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit roth.

Lässt man Chlor auf in Wasser vertheiltes oder in Ammoniak gelöstes Orceïn einwirken, so bildet sich eine braungelbe Substanz, Chlororceïn, in welcher Wasserstoff durch Chlor ersetzt zu seyn scheint; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; sie löst sich in Alkalien, scheint sich aber rasch dabei zu zersetzen.

Beim längeren Kochen von Orceïn mit Kali wird es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Eine Lösung von Orceïn in kohlensaurem Alkali zieht an der Luft leicht noch mehr Sauerstoff an und geht in Azolitmin über, den Hauptbestandtheil des Lackmus von *Roccella tinctoria* (vergl. Band IV, Seite 754), dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{14} H_7 NO_8$ ist; Kane nahm das Orcin $= C_{18} H_7 O_3$, das Beta-Orceïn $= C_{18} H_{10} NO_8$, das Azolitmin dann $= C_{18} H_{10} NO_{10}$.

Das Orceïn verhält sich wie eine schwache Säure, daher Berzelius es als Orceïnsäure bezeichnet; es löst sich in reinem Kali oder Natron mit prächtiger Purpurfarbe, in Ammoniak mit violetter Farbe. Trockenes Orceïn absorbirt trockenes Ammoniakgas; in einem Luftstrom bei 100⁰ getrocknet, geht alles Ammoniak wieder fort.

Aus den alkalischen Lösungen des Orceïns fällt Kochsalz eine Verbindung des Orceïns mit Alkali; Säuren scheiden aus den Lösungen das Orceïn unverändert ab; auf Zusatz von löslichen Erd- oder Metallsalzen schlagen sich unlösliche orceïnsaure Salze mit braunrother oder hochrother Farbe nieder.

Eine Auflösung von Orceïn in Ammoniak giebt, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt, auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einen schön

braune Auflösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit etwas Wasser gewaschen, dann aber mit kaltem Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine Stunde in Berührung gelassen. Man bringt alles auf ein Filter, wäscht mit Alkohol nach und löst dann den Niederschlag in einer halben Unze destillirtem Essig auf, der mit gleich viel Wasser verdünnt ist, filtrirt, wäscht mit einer halben Unze desselben sauren Wassers nach und schlägt aus dem Filtrat das Morphin unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe durch Ammoniak nieder, wovon man einen kleinen Ueberschuss anwendet. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Von gutem Opium muss das Loth 30 — 40 Gran Morphin liefern.

Duflos versetzt den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug des Opiums mit $^1/_8$ vom Gewicht desselben an gepulvertem zweifach kohlensaurem Kali und lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden stehen, dann wird sie von dem gefällten Narkotin abfiltrirt und gekocht, so lange noch Kohlensäure entweicht. Nach 24 Stunden ist das Morphin als krystallinisches Pulver niedergeschlagen. Um dasselbe von anhängendem Narkotin zu befreien, löst man es in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, setzt der Lösung so viel Weingeist zu, dass das Ganze $^9/_4$ des angewendeten Opiums beträgt und schlägt das Morphin durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak nieder. Das Narkotin bleibt mit einer geringen Menge Morphin in der geistigen Flüssigkeit aufgelöst.

Nach Mohr zieht man das Opium dreimal mit Wasser aus, concentrirt die vereinigten Auszüge und giefst sie dann nach dem Filtriren in kochende Kalkmilch, welche an Kalk ungefähr $^1/_4$ — $^1/_6$ des Opiums enthält. Man lässt den Brei einige Minuten kochen und bringt ihn dann auf ein leinenes Colatorium, wo er mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepresst wird. Die abgelaufene weingelbe Flüssigkeit wird eingedampft bis zum doppelten Gewichte des Opiums, wenn es nöthig ist, filtrirt und dann im Kochen mit Salmiakpulver, $^1/_{16}$ vom angewandten Opium, versetzt, wodurch das Morphin niedergeschlagen wird. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Thierkohle wird es gereinigt.

Eine vierte Methode besteht darin, dass man die wässerigen Auszüge des Opiums mit essigsaurem Blei versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Wasser so lange auswäscht, als das Durchlaufende noch merklich bitter schmeckt und zur Entfernung des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entstandene Schwefelblei lässt man einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, die dadurch weingelb wird, filtrirt dann und setzt vorsichtig Ammoniak zu, welches zunächst einen harzigen, narkotinhaltigen Niederschlag hervorbringt, der sich fest an die Gefäfswände setzt. Man giefst davon ab und schlägt dann das Morphin durch ferneren Zusatz von Ammoniak nieder.

Man kann auch das Opium statt mit Wasser, mit verdünnter Essigsäure ausziehen und die Flüssigkeit mehrmals eindampfen und in Wasser wieder auflösen, bis fast alle freie Säure verflüchtigt und gleichzeitig das Narkotin nebst Extractivstoff unlöslich geworden ist. Alsdann fällt man das Morphin mit Ammoniak, wäscht es mit Wasser und Weingeist, und lässt es endlich aus absolutem oder 90procentigem Alkohol auskrystallisiren.

Nach Thiboumery zieht man das Opium viermal nacheinander mit kaltem Wasser aus, dampft die Auszüge zur Extractdicke ein und behandelt das Extract dann wieder mit Wasser, so lange sich dasselbe färbt. Die Auflösung wird kochend heifs mit Ammoniak gefällt. Nach vollständigem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol von 0,94 specif. Gewicht bis zur völligen Entfärbung, und löst ihn hierauf in kochendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht unter Zusatz von etwas Thierkohle, filtrirt und lässt das Morphin auskrystallisiren, nachdem die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden. Aus den Mutterlaugen schiefst beim allmäligen Verdunsten noch etwas Morphin an.

Guilliermond zerreibt das zerkleinerte Opium dreimal mit dem dreifachen Gewicht Alkohol von 71^0 und filtrirt in ein weitmündiges Gefäfs, welches etwa $^1/_4$ des angewandten Opiums an Aetzammoniak enthält. Nach 12 Stunden haben sich ziemlich grofse gefärbte Krystalle von Morphin abgeschieden, zwischen welchen man leichte glänzende Nadeln von Narkotin bemerkt. Beide werden auf Leinen gebracht und zur Befreiung von mekonsaurem Ammoniak mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann trocknet man sie und wirft sie in ein Gefäfs mit etwas Wasser, wo die leichten Narkotinkrystalle oben auf schwimmen und von dem schwereren Morphin abgegossen werden können.

Endlich ist noch Gregory's Methode anzuführen. Die mit Wasser von + 38^0 bereiteten Auszüge des Opiums werden zur Neutralisation der freien Säure mit kleinen Stückchen Marmor versetzt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Alsdann fügt man Chlorcalcium hinzu, kocht einige Minuten und giefst die Flüssigkeit in ein weitmündiges Gefäfs, worin sie wieder mit etwas Wasser verdünnt wird. Dadurch wird eine Menge harzähnlicher Flocken abgeschieden. Das geklärte Liquidum dampft man wieder mit Zusatz von Marmorstückchen ab, trennt dasselbe auf's Neue von dem sich bildenden Absatze, der aus mekonsaurem Kalk besteht, und prüft es, ob hinreichend Chlorcalcium vorhanden ist, indem man etwas davon mit der, beim ersten Abdampfen der Opiumauszüge erhaltenen Flüssigkeit mischt. Es muss sich mekonsaurer Kalk abscheiden. Ist dies nicht der Fall, so ist noch Chlorcalcium hinzuzuthun. Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Morphin ab, welches durch Leinwand von einer braunen Mutterlauge befreit und dann aus Wasser zweimal umkrystallisirt wird, das erste Mal unter Zusatz von Marmor, das zweite Mal mit Hinzufügung von etwas Salzsäure zu der Auflösung. Endlich löst man das Salz noch einmal in kochendem Wasser, stumpft die freie Säure mit Kreide ab und digerirt mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung. Das Filtrat dampft man nun entweder zur Krystallisation ab, oder man schlägt daraus erst mit Ammoniak das Morphin nieder, und dann aus der vom Niederschlage abfiltrirten und concentrirten Flüssigkeit des Codein mit Kalilauge.

Zu einer allgemeinen Analyse des Opiums, d. h. zur Auffindung und Trennung aller oder doch der meisten Bestandtheile desselben hat Pelletier[1]) eine Methode angegeben. Das zerkleinerte Opium wird durch wiederholte Maceration mit kaltem Wasser in zwei Theile geschieden, wovon der eine in Wasser löslich, der andere unlöslich ist (Opiumrückstand).

[1]) Journ. de Pharmac. 1832, Sept. p. 87. ff.

Die wässerige Auflösung verdampft man zum festen Extract und behandelt dieses mit Wasser, wobei ein Rückstand bleibt, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als Narkotin erweist. Die von diesem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und mit dem Niederschlage ein Weilchen gekocht. Heifs filtrirt, setzt sie beim Erkalten ziemlich reines Morphin in Krystallen ab. Auf dem Filter bleibt eine andere Portion desselben, welche mit einer harzähnlichen Substanz gemengt ist und durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Nachdem der gröfste Theil des Morphins mit Ammoniak aus der Flüssigkeit niedergeschlagen worden, verdampft man diese bis zur Hälfte, wonach sich noch etwas Morphin ausscheidet, filtrirt und setzt Barytwasser zu. Es schlägt sich mekonsaurer Baryt nieder, welcher, nachdem er durch kochenden Alkohol von einer färbenden Materie befreit worden, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Mekonsäure nach gehöriger Concentration in Krystallen ab.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Mekonsäure durch Barytwasser entfernt ist, versetzt man mit kohlensaurem Ammoniak, um den überschüssigen Baryt niederzuschlagen, kocht sie dann, damit sich das Uebermaafs des Ammoniaksalzes verflüchtige und stellt sie, zur Syrupsconsistenz eingedampft, an einen kühlen Ort, wo sie zu einer pulpösen Masse erstarrt, die mit Krystallen durchzogen ist. Durch Abgiefsen und Pressen zwischen Leinwand sucht man die Krystalle für sich zu erhalten und löst sie dann in kochendem Alkohol auf, der eine schwarzbraune klebrige Masse hinterlässt, wovon weiter unten die Rede seyn wird. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt ist, setzen sich Krystalle von Narcein ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle gereinigt werden.

Die obenerwähnte pulpöse Materie, imgleichen die Mutterlauge des Narceins, färbt sich mit Aether gelb und tritt an denselben Mekonin ab, welches durch Umkrystalliren aus Wasser von etwas Narkotin und einer fetten Substanz befreit wird.

Die schwarzbraune klebrige Masse, welche bei Auflösung des Narceins in Alkohol hinterbleibt, ist in Wasser nur zum Theil löslich. Was dabei zurückbleibt, gleicht dem anfangs erhaltenen Opiumrückstande und kann diesem hinzugefügt werden. Die Auflösung enthält neben einer durch Alkohol fällbaren gummiartigen Substanz einen braunen, sauer reagirenden Körper, welcher mehrere Metallsalze fällt und nachdem er aus seiner Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden, wiederum eine braune Flüssigkeit giebt.

Die oben angegebene Darstellung des Narceins und Mekonins ist mit Schwierigkeiten verknüpft, insofern man nicht leicht die richtige Concentration der Flüssigkeit trifft. Entweder ist sie nicht concentrirt genug und geht dann in Gährung über, die alles zerstört, oder sie ist zu concentrirt und dann bilden sich keine Krystalle. Pelletier hat daher später empfohlen, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Syrup eindampfe, wodurch sie in der Ruhe jedenfalls zu einer krystallinischen, honigdicken Masse erstarre. Man lässt von den Krystallen die zähe Flüssigkeit ablaufen, presst jene zwischen Leinen und löst sie in gelinde erwärmtem Alkokol, wobei Kautschuk und eine extractähnliche Masse zurückbleiben. Die spirituöse

Flüssigkeit setzt nach gehöriger Concentration Krystalle ab, welche durch Auflösen in Wasser mit Zusatz von Thierkohle zu reinigen sind. Sie enthalten nicht blofs Narcein und Mekonin, sondern auch salzsaures Morphin, Codein und Ammoniak. Uebergiefst man sie mit soviel Wasser, dass sich bei + 50° C. $^9/_{10}$ davon auflösen, so bleibt fast reines Narcein zurück. Die wässerige Lösung lässt man von Neuem krystallisiren und zieht daraus das Mekonin mit Aether aus.

Es bleibt nun noch der in Wasser unlösliche Opiumrückstand zu untersuchen übrig (s. oben). Man behandelt denselben wiederholt mit warmem Alkohol von 36 B., wodurch er in zwei Theile, einen löslichen und einen unlöslichen, zerlegt wird. Die Lösung, bis auf ein Viertel abdestillirt, giebt eine bedeutende Menge Narkotin. Die Mutterlauge, zur Trockne abgedampft, liefert bei gleicher Behandlung mit Alkohol noch mehrere Male Narkotinkrystalle, und hinterlässt endlich eine salbenartige, schwärzliche Masse, aus welcher kochendes Wasser eine gummige Substanz auszieht. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung scheidet sich an der Oberfläche noch etwas Narkotin aus.

Lässt man nun auf die Behandlung mit Wasser noch eine Extraction mit Aether folgen, so nimmt dieser eine ölartige Säure, verunreinigt mit etwas Narkotin, auf und hinterlässt das Opiumharz als eine zerreibliche, braune, geschmacklose Masse. Die ölige Säure wird vom Narkotin durch Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure befreit.

Der in warmem Alkohol unlösliche Bestandtheil des Opiumrückstandes wird von Aether zum Theil aufgenommen, bei dessen Verdunstung eine braune, sehr elastische Materie zurückbleibt, die mit Kautschuk die gröfste Aehnlichkeit hat.

Was nun endlich weder von Alkohol noch Aether aufgelöst worden, scheint aus Pflanzenfaser und Bassorin zu bestehen.

Der Riechstoff des Opiums geht in das darüber abdestillirte Wasser über, ohne sich jedoch als Oel abzusondern.

Couërbe's [1]) Analysirungsmethode des Opiums ist folgende: Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des Opiums wird bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und auf 1 Pfd. Opium mit etwa 2 Unzen Chlorcalcium versetzt. Man erhitzt zum Kochen. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche schwefelsauren und mekonsauren Kalk, salzsaures Morphin und Codein enthält. Durch Pressen zwischen Leinwand sondert man von diesen Krystallen eine braune Mutterlauge ab, welche mekonsauren Kalk, Morphin, Narcein, Thebain, Mekonin und Narkotin enthielt. Diese wird concentrirt und dann wieder mit salzsaurem Wasser verdünnt, wodurch sich an der Oberfläche eine braune, huminähnliche Masse absondert, die mit einem Schaumlöffel abgenommen wird. Die so geklärte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak, wodurch Morphin und Thebain niedergeschlagen werden. Aus dem getrockneten Niederschlage wird das Thebain mit Aether ausgezogen. Die beim Verdunsten desselben sich bildenden Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle.

Die ammoniakalische Flüssigkeit dampft man zu dünner Syrupsconsistenz ein und schüttelt sie mit Aether, welcher Mekonin daraus aufnimmt, das durch Behandlung mit Kohle und Umkrystallisiren aus Was-

[1]) Annal. de Chim. et de Pharm. LV, p. 136 ff.

ser zu reinigen ist. Hat man es vorzugsweise auf die Gewinnung des Mekonins abgesehen so kann man auch den durch Chlorcalcium gefällten Opiumauszug unmittelbar eindicken und mit Aether behandeln.

Wenn der Aether nichts mehr aufnimmt, so decantirt man die schwarze, erschöpfte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen mekonsauren Kalk und stellt sie an einen kühlen Ort, wo sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man auspresst. Aus dem Pressrückstande zieht kochender Alkohol das Narcein aus, welches durch Behandlung mit heifsem Wasser gereinigt wird.

Das gleich anfangs erhaltene Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein trennt man durch heifsen Alkohol von dem dasselbe begleitenden Kalksalze, reinigt es durch Behandlung mit kochendem Wasser und Thierkohle und schlägt dann durch Ammoniak das Morphin daraus nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Codein nebst ein wenig Morphin enthält, wird concentrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Codein sondert sich zunächst in Gestalt eines Oels ab, welches nach und nach krystallinisch erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether, welcher das anhängende Morphin zurücklässt.

Das Narkotin zieht man aus dem Opiumrückstande mit kochendem Alkohol aus, bei dessen Erkalten es krystallisirt.

Auch Riegel [1]) hat eine Methode angegeben, nach welcher man die meisten Bestandtheile des Opiums, namentlich auch das Porphyroxin erhält. Darnach extrahirt man zunächst das gepulverte Opium mit kochendem Aether, destillirt den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, welches Mekonin daraus aufnimmt, das durch Abdampfen, Behandlung mit Aether und Thierkohle rein gewonnen wird.

Das mit Wasser erschöpfte ätherische Opiumextract wird hierauf mit kochendem Alkohol vollständig ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich eine Krystallmasse ausscheidet, die man wieder in kochendem Alkohol auflöst. Die Auflösung giebt mit Aetzammoniak einen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst und damit zur Syrupsdicke verdunstet wird. Allmälig schiefst nun salzsaures Narkotin an, welches von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Porphyrexin gefällt wird, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln anschiefst.

Der mit Wasser und Alkohol erschöpfte ätherische Auszug besteht aus Fett, Harz und Kautschuk, welches letztere bei Behandlung mit Kalilauge aufgelöst zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Theil des Opiums wird mit Wasser extrahirt und der concentrirte Auszug mit Chlorcalcium gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemenge von mekonsaurem (und schwefelsaurem) Kalk mit salzsaurem Codein und Morphin ab, welche letztere durch Ausziehen mit Wasser von jenem getrennt werden. Das Morphin fällt man mit Ammoniak, das Codein aus dem concentrirten Filtrat mit Kalilauge.

Die vom mekonsauren Kalk abgesonderte braune, dickliche Flüssigkeit wird mit salzsaurem Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus Morphin und Thebain, welches letztere von jenem durch Aether getrennt wird. Aus der mit Ammoniak ge-

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmac. XI, S. 100 ff.

fällten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdunsten Narcein aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Zur Uebersicht folgen hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen Opiumsorten.

Mulder hat fünf Sorten smyrnaisches Opium untersucht.

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)	(5.)
Narkotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codein	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcein	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Kautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiartiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

In diesen Analysen scheint die Menge des Narceins zu hoch ausgefallen zu seyn.

Schindler hat drei Sorten Opium analysirt.

	Opium von Smyrna.	Opium von Constantinopel.	Opium von Aegypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codein	0,25	0,52	
Mekonin	0,08	0,30	
Narkotin	1,30	3,47	2,68
Narcein	0,71	0,42	
Mekonsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsaurer Kalk	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim Kautschuk, saures Fett und Pflanzenfaser	26,25	17,18	
Braune, in Alkohol u. Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,46	

Biltz hat vier Sorten Opium, wovon drei bei Erfurt gewonnen, mit folgenden Resultaten analysirt.

ser zu reinigen ist. Hat man es vorzugsweise auf die Gewinnung des Mekonins abgesehen so kann man auch den durch Chlorcalcium gefällten Opiumauszug unmittelbar eindicken und mit Aether behandeln.

Wenn der Aether nichts mehr aufnimmt, so decantirt man die schwarze, erschöpfte Flüssigkeit vom ausgeschiedenen mekonsauren Kalk und stellt sie an einen kühlen Ort, wo sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man auspresst. Aus dem Pressrückstande zieht kochender Alkohol das Narcein aus, welches durch Behandlung mit heifsem Wasser gereinigt wird.

Das gleich anfangs erhaltene Doppelsalz von salzsaurem Morphin und Codein trennt man durch heifsen Alkohol von dem dasselbe begleitenden Kalksalze, reinigt es durch Behandlung mit kochendem Wasser und Thierkohle und schlägt dann durch Ammoniak das Morphin daraus nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Codein nebst ein wenig Morphin enthält, wird concentrirt und mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Codein sondert sich zunächst in Gestalt eines Oels ab, welches nach und nach krystallinisch erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether, welcher das anhängende Morphin zurücklässt.

Das Narkotin zieht man aus dem Opiumrückstande mit kochendem Alkohol aus, bei dessen Erkalten es krystallisirt.

Auch Riegel [1]) hat eine Methode angegeben, nach welcher man die meisten Bestandtheile des Opiums, namentlich auch das Porphyroxin erhält. Darnach extrahirt man zunächst das gepulverte Opium mit kochendem Aether, destillirt den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, welches Mekonin daraus aufnimmt, das durch Abdampfen, Behandlung mit Aether und Thierkohle rein gewonnen wird.

Das mit Wasser erschöpfte ätherische Opiumextract wird hierauf mit kochendem Alkohol vollständig ausgezogen, bei dessen Verdunsten sich eine Krystallmasse ausscheidet, die man wieder in kochendem Alkohol auflöst. Die Auflösung giebt mit Aetzammoniak einen Niederschlag, der in Salzsäure gelöst und damit zur Syrupsdicke verdunstet wird. Allmälig schiefst nun salzsaures Narkotin an, welches von der Mutterlauge getrennt wird. Letztere versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Porphyrexin gefällt wird, welches beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln anschiefst.

Der mit Wasser und Alkohol erschöpfte ätherische Auszug besteht aus Fett, Harz und Kautschuk, welches letztere bei Behandlung mit Kalilauge aufgelöst zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Theil des Opiums wird mit Wasser extrahirt und der concentrirte Auszug mit Chlorcalcium gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemenge von mekonsaurem (und schwefelsaurem) Kalk mit salzsaurem Codein und Morphin ab, welche letztere durch Ausziehen mit Wasser von jenem getrennt werden. Das Morphin fällt man mit Ammoniak, das Codein aus dem concentrirten Filtrat mit Kalilauge.

Die vom mekonsauren Kalk abgesonderte braune, dickliche Flüssigkeit wird mit salzsaurem Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht aus Morphin und Thebain, welches letztere von jenem durch Aether getrennt wird. Aus der mit Ammoniak ge-

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmac. XI, S. 100 ff.

fällten Flüssigkeit scheidet sich nach dem Verdunsten Narcein aus, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Zur Uebersicht folgen hier noch die Resultate der Analysen von verschiedenen Opiumsorten.

Mulder hat fünf Sorten smyrnaisches Opium untersucht.

	(1.)	(2.)	(3.)	(4.)	(5.)
Narkotin	6,808	8,150	9,630	7,702	6,546
Morphin	10,842	4,106	9,852	2,842	3,800
Codein	0,678	0,834	0,848	0,858	0,620
Narcein	6,662	7,506	7,684	9,902	13,240
Mekonin	0,804	0,846	0,314	1,380	0,608
Mekonsäure	5,124	3,968	7,620	7,252	6,644
Fett	2,166	1,350	1,816	4,204	1,508
Kautschuk	6,012	5,026	3,674	3,754	3,206
Harz	3,582	2,028	4,112	2,208	1,834
Gummiartiges Extract	25,200	31,470	21,834	22,606	25,740
Gummi	1,042	2,896	0,698	2,998	0,896
Pflanzenschleim	19,086	17,098	21,064	18,496	18,022
Wasser	9,846	12,226	11,422	13,044	14,002
Verlust	2,148	2,496	0,568	2,754	3,334

In diesen Analysen scheint die Menge des Narceins zu hoch ausgefallen zu seyn.

Schindler hat drei Sorten Opium analysirt.

	Opium von Smyrna.	Opium von Constantinopel.	Opium von Aegypten.
Morphin	10,30	4,50	7,00
Codein	0,25	0,52	
Mekonin	0,08	0,30	
Narkotin	1,30	3,47	2,68
Narcein	0,71	0,42	
Mekonsäure	4,70	4,38	
Eigenthümliches Harz	10,93	8,10	
Kalkerde	0,40	0,02	
Talkerde	0,07	0,40	
Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsaurer Kalk	0,24	0,22	
Salze und flüchtiges Oel ungefähr	0,36	0,36	
Pflanzenschleim Kautschuk, saures Fett und Pflanzenfaser	26,25	17,18	
Braune, in Alkohol u. Wasser lösliche Säure	1,04	0,40	
Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust	40,13	56,46	

Biltz hat vier Sorten Opium, wovon drei bei Erfurt gewonnen, mit folgenden Resultaten analysirt.

	Orientalisches Opium.	Bei Erfurt von blauem Mohn gesammeltes Opium. 1830.	1829.	Bei Erfurt von weifsem Mohn gesammeltes Opium.
Morphin	9,25	20,00	16,50	6,85
Narcotin	7,50	6,25	9,50	33,00
Mekonsäure (nicht rein)	13,75	18,00	15,00	15,30
Bitterer Extractivstoff	21,10	8,50	19,75	10,00
Extractabsatz	7,75	4,75	3,75	2,20
Pflanzeneiweifs	20,00	17,50	12,85	13,00
Balsam (Harz mit fettem Oel) . .	6,25	7,65	9,75	6,80
Kautschuk	2,00	10,50	3,25	4,50
Gummi mit Kalkerde	1,25	0,85	0,80	1,10
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	2,00
Phosphorsäure, Kalkerde — Eisenoxyd — Thonerde . . .	1,50	1,85	1,50	1,15
Pflanzenfaser und fremde Substanzen	3,75	0,80	0,75	1,50
Ammoniak und flüssiges Oel, Spur	—	—	—	—
Verlust	3,00	1,10	4,10	1,60

Wp.

Opiumfett, ölartige Säure des Opiums. Zusammensetzung [1] $C_6 H_6 O$, (vergl. den Art. Opium, allgemeine Analyse von Pellétier). Dieser zuerst von Pellétier dargestellte Körper wird auf folgende Art gewonnen: Der nach möglichster Erschöpfung des Opiums mit kaltem Wasser bleibende Rückstand wird mit warmem, doch nicht bis zum Kochen erhitztem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht wiederholt ausgezogen. Man filtrirt jedesmal erst nach dem Erkalten, damit sich das etwa aufgelöste Kautschuk absetze, und destillirt den Alkohol bis auf ³/₄ ab. Das beim Erkalten anschiefsende Narkotin wird abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand wieder mit kochenhem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht aufgenommen, bei dessen Erkalten eine neue Portion Narkotin auskrystallisirt. Diese Operation wiederholt man, bis alles Narkotin entfernt ist, und behandelt den beim Abdampfen gebliebenen Rückstand so lange mit kochendem Wasser, als dieses etwas davon aufnimmt. Alsdann extrahirt man mit Aether, welcher mit Hinterlassung des Opiumharzes die ölige Säure aufnimmt und beim Verdunsten in flüssiger Form zurücklässt, jedoch noch mit Narkotin verunreinigt. Man entfernt dieses durch Schütteln mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthält. Das Fett schwimmt oben auf und lässt sich abnehmen.

Die ölige Säure ist gewöhnlich gelb oder bräunlich, doch scheint dies noch auf einer Beimengung zu beruhen, da sie Pellétier auch ganz farblos erhalten hat. Sie ist weich, fast flüssig und schmeckt scharf und brennend. Die saure Reaction derselben verliert sich nicht durch wiederholtes Waschen. Von Alkohol, Aether und Oelen wird sie aufgelöst, mit Alkalien bildet sie sofort Seifen. *Wp.*

Opiumharz. Zusammensetzung: $C_{16} NH_{23} O_6$, Pellétier [2]).

[1]) Annal. de chim. et de Pharm. L, p. 276 ff.

[2]) Desgleichen.

Ueber die Darstellung dieses Körpers vergleiche den Art. Opiumfett.

Das Opiumharz ist braun, ohne Geschmack und Geruch und wird beim Erwärmen fast flüssig. In höherer Temperatur bläht es sich stark auf, giebt viel brenzliches Oel und brennbare Gase. Es ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Alkalien. Ob es wirklich zu den Harzen zu rechnen ist, bleibt wegen seines Stickstoffgehaltes zweifelhaft.

Wp.

Opiumsäure syn. mit Meconsäure.

Opobalsam s. Balsam de Mecca.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist der Name eines häufig zu Einreibungen benutzten Arzneimittels, welches bereitet wird, indem man Seife und Camphor in Alkohol auflöst, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarin-Oel hinzusetzt, die Unreinigkeiten absetzen lässt und noch warm filtrirt. Beim Erkalten gesteht das Präparat zu einer gallertartigen, mehr oder weniger durchsichtigen, klaren Masse, welche auf der warmen Hand leicht zergeht.

Die preufsische Pharmakopoe giebt zur Bereitung des Opodeldoks folgende Vorschrift:

$1^1/_2$ Unze medicinische Seife und $^1/_2$ Unze Camphor werden in einem gläsernen Kolben im Wasserbade so lange mit 20 Unzen Alkohol erwärmt, bis die Auflösung erfolgt ist. Dann filtrirt man noch warm in ein verschliefsbares Gefäfs und fügt $^1/_2$ Drachme Thymian-, 1 Drachmen Rosmarin-Oel und $^1/_2$ Unze Salmiakgeist hinzu. Die nochmals erwärmte Flüssigkeit wird in kleine Gläser vertheilt, die man in kaltem Wasser möglichst schnell erkalten lässt.

Die hannoversche Pharmakopoe schreibt vor: Hausseife und weifse spanische Seife von jeder $1^1/_2$ Unzen, Camphor 3 Drachmen, Alkohol 14 Unzen, Salmiakgeist 3 Drachmen, Rosmarinöl 1 Drachme, Thymianöl $^1/_2$ Drachme.

Das Gelatiniren des Opodeldoks hängt hauptsächlich von dem Gehalt der Seife an stearinsaurem Natron ab. Von einer, aus reiner Stearinsäure mit Natronlauge bereiteten Seife, braucht man, nach Mohr, nur 1 Drachme, um 3 Unzen Alkohol zum Gestehen zu bringen.

Nicht selten trübt sich der Opodeldok nach einiger Zeit, indem sich durch die ganze Masse kleine weifse, sternförmig gruppirte Körnchen von stearinsaurem Natron abscheiden, wodurch er unansehnlich wird. Man kann dies durch Anwendung von Butterseife vermeiden, welche keine Stearinsäure enthält. Oder man lässt den trübe gewordenen Opodeldok in möglichst gelinder Wärme wieder flüssig werden und giefst das Flüssige von den sich absetzenden Körnchen ab.

Zum Filtriren der weingeistigen Seifenlösung bedient man sich zweckmäfsig eines Blechtrichters mit doppelten Wänden, der mit einem passenden Deckel verschlossen werden kann. In den Zwischenraum zwischen der äufsern und innern Trichterwand giefst man heifses Wasser, um das Gelatiniren der Flüssigkeit auf dem Filter zu verhindern. Wenn das Wasser erkaltet ist, so zieht man es durch ein seitlich unten am Trichter befindliches Rohr ab und giefst wiederum warmes in den Zwischenraum, oder man versieht den Trichter unten an der Seite mit einem etwas längern verschlossenen Rohre, unter welches während der

46*

Zeit des Filtrirens eine brennende Spirituslampe gestellt wird, die das Wasser warm erhält (s. den Art. Filtriren Bd. III, S. 122).

Das rasche Erkälten des Filtrats ist nach Einigen zur Erzielung eines klaren Opodeldoks nicht dienlich, im Gegentheil soll das Präparat besser werden, wenn man die damit gefüllten Gläser in warmes Wasser stellt und mit diesem erkalten lässt.

Man hat auch einen flüssigen Opodeldok. Dieser ist entweder mit Oelseife bereitet, oder man nimmt dazu ein geringeres Verhältniss von Seife. *Wp.*

Opopanax ist der Name eines Gummiharzes, welches in der Levante und im südlichen Europa durch Einschnitte in die Wurzel einer Umbellifere, *Pastinaca Opapanax*, gewonnen wird. Es bildet bräunliche, unregelmäfsige, eckige oder kugelige Körner von der Gröfse einer Erbse bis zu der einer Wallnuss. Auf dem Bruche sind sie wachsglänzend, heller oder dunkler marmorirt und lassen sich leicht zerreiben. Sie riechen nach Liebstöckel und Ammoniakgummi, schmecken stark bitter und balsamisch und schmelzen beim Erhitzen nur unvollständig, unter Verbreitung eines widrigen knoblauchartigen Geruchs. Mit Wasser zerrieben, giebt das Opopanax eine gelbe Emulsion, welche sauer reagirt und woraus sich das Harz bald absetzt. Von Alkohol wird es nur theilweise zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst. Nach Pellétier besteht es aus

Harz	42
Wachs mit Spuren von Kautschuk . . .	0,3
Gummi	33,4
Stärke	4,2
Aepfelsäure	2,8
Bitterer Substanz	1,6
Salzartiger, unlöslicher Substanz	9,8
Wasser und Spur von ätherischem Oel .	5,0

Das Harz ist rothgelb, bei + 50° schmelzbar, in Alkohol und Aether leicht löslich. Salpetersäure bildet dann allmälig eine gelbe Masse von ranzigem Geruch nebst Bitterstoff und Oxalsäure. Von Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder gefällt. Nach Johnston besteht es aus $C_{40} H_{25} O_{14}$.

Das Gummi ist gelb, an den Kanten durchscheinend. Mit Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die von basisch essigsaurem Blei und Alkohol, nicht aber von Bleizucker, von Quecksilber- und Silber-Salzen, sowie von Kalkwasser gefällt wird. Von Salpetersäure wird es in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. *Wp.*

Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.

Orangit (in Bezug auf die Farbe) nannte Krantz ein zu Brevig in Norwegen vorkommendes Mineral, in welchem Bergmann [1]) das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalles — von ihm Donarium genannt — gefunden zu haben glaubte, bis sich derselbe durch spätere Untersuchungen von Damour [2]) und Berlin [3]) überzeugte, dass die-

[1]) Annal. der Physik, Bd. 82, S. 561 und Bd. 85, S. 558.
[2]) Ebendas. Bd. 85, S. 555.
[3]) Ebendas. Bd. 85, S. 556.

ses Oxyd mit der Thorerde identisch sey. Bergmann und Berlin haben den Orangit analysirt und darin gefnnden:

Kieselerde	17,70	17,78
Thorerde (Donaroxyd) . .	71,25	73,29
Kalkerde }	4,04	0,92
Kohlensäure }		—
Eisenoxyd	0,31	0,96 [1])
Talkerde, Manganoxydul . .	0,21	—
Kali, Natron	0,30	—
Wasser	6,90	7,12
	100,71	100,07

Nach Berlin ist der Orangit entweder nur eine reinere Art des Thorit ($3\,ThO\,.\,SiO_3 + 3\,HO$), oder eine durch geringeren Wassergehalt davon verschiedene Species von der Zusammensetzung $3\,ThO\,.\,SiO_3 + 2\,HO$. Findet sich im Zirkonsyenit der genannten Gegend, begleitet von Mosandrit und Thorit. *Th. S.*

Orceïn, Orceïnsäure von Berzelius, Beta-Orceïn von Kane[2]), ist das gefärbte Product, welches bei Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin bei Gegenwart von Wasser sich bildet; es ist namentlich zuerst von Robiquet, später von Dumas und von Kane untersucht; es ist wahrscheinlich identisch mit dem von Heeren untersuchten Flechtenroth (s. Bd. II, S. 970).

Die Zusammensetzung des Orceïns ist, nach Dumas, $C_{16}H_8NO_7$; Kane hatte für sein Beta-Orceïn, welches hierher gehört, die Formel $C_{18}H_{10}NO_8$ gegeben; Laurent und Gerhardt stellen die Formel $C_{14}H_7NO_6$ auf. Auf die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel lässt sich aus der Elementaranalyse der Substanz nicht mit Sicherheit schliefsen; die von Dumas und von Kane erhaltenen Resultate stimmen nahe genug mit allen diesen Formeln, besonders wenn man dabei berücksichtigt, dass die frühere Methode der Stickstoffbestimmung ungenaue Resultate gab, und dass man es hier mit einem Körper zu thun hat, der amorph ist und der keine bestimmten Verbindungen eingeht, so dass man kein Mittel hat, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Die Zusammensetzung des Orceïns muss seiner Bildung nach zu der Zusammensetzung des Orcins in einem einfachen Verhältniss stehen, da es aus diesem unter Mithülfe von Wasser entsteht, bei Einwirkung von Ammoniak und Luft; hat man nun die Formel des Orcins zu $C_{14}H_8O_4$, so ist die Reaction wahrscheinlich folgende:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + NH_3 + 6\,O = \underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Orceïn.}} + 4\,HO.$$

Welche Zusammensetzung dem Orceïn auch zukommen möge, es enthält jedenfalls ein höheres Oxyd als das Orcin; ob der Stickstoff je-

[1]) Nebst Uranoxyd, Zinnoxyd und Vanadinsäure.

[2]) Literatur. Robiquet: Annales de chim. et de phys. [2me sér.] XLII, p. 245; Journ. de pharmac. Juin 1835, und darus Annal. der Chem. u. Pharm. XV, S. 289. — Dumas: Annal. der Chem. u. Pharm. XXVII, S. 145. — Kane: Annal. der Chem. u. Pharm. XXXIX, S. 42. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et de phys. [3me sér.] XXIV, p. 320; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 306.

doch als Ammoniak oder als Amid darin ist, ist ganz unbestimmt; nimmt man es als Amid, so ist das Orceïn vielleicht $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\H_2N\end{matrix}\right\}O_6$, das Amid eines Oxyds $C_{14}H_6O_6$, in dem 1 Aeq. H durch NH_2 ersetzt ist.

Das Orceïn entsteht nachweislich aus Orcin unter Einfluss von Luft und Ammoniak; es entsteht unzweifelhaft auch aus verschiedenen anderen verbundenes Orcin enthaltenden oder dem Orcin analogen färbenden Flechtenbestandtheilen unter ähnlichen Bedingungen wie aus Orcin selbst. So ist das Orceïn auch das Endproduct der Zersetzung des Erythrins, welches sich, nach Kane, unter Mitwirkung von Luft, Ammoniak und Wasserbestandtheilen und unter Abscheidung von Kohlensäure zuerst in Amarythrin, dann in Azoerythrin und endlich in Orceïn umsetzt. Die Zusammensetzung der genannten einzelnen Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; es ist daher nicht thunlich, diese allmälige Umsetzung durch die betreffenden Formeln anschaulich zu machen. Bei der Bildung von Orceïn lässt sich als nicht unwahrscheinlich annehmen, dass die letzte Oxydationsstufe, das eigentliche Orceïn, nicht unmittelbar aus dem Orcin entstehe, sondern dass zuerst Mittelstufen sich bilden, niedrigere Oxydationsstufen, die durch weitere Aufnahme von Sauerstoff zuletzt in Orceïn übergehen. Kane hat eine solche Mittelstufe isolirt und bezeichnet sie als Alpha-Orceïn, ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_7NO_4$, sie hat dieselben Eigenschaften fast wie das eigentliche oder Beta-Orceïn und unterscheidet sich von diesem nur in der Zusammensetzung.

Betrachtet man die Orceïne als Amidverbindungen, in welchen 1 H vertreten ist, durch 1 NH_2, so bilden die entsprechenden Oxyde mit dem Orcin eine einfache Oxydreihe, wie Alkohol, Aldehyd und Essigsäurehydrat:

$C_{14}H_8O_4$ = Orcin
$C_{14}H_6O_4$ giebt als Amid das Alpha-Orceïn
$C_{14}H_6O_6$ ist das Radical des Beta-Orceïns.

Die Bildung des Beta-Orceïns erfolgt am leichtesten, wenn man eine flache Schale mit geriebenem Orcin neben eine andere mit flüssigem Ammoniak stellt und dann beide mit einer grofsen Glasglocke bedeckt. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, setzt man es der Luft aus, um das überschüssige Ammoniak abdunsten zu lassen, löst es dann in Wasser mit Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und fällt aus der schön röthlich violetten Lösung das Orceïn mit Essigsäure.

Die Orseille (s. d. Art.) enthält Orceïn; um es aus dieser Farbe darzustellen, versetzt man die Masse mit etwas Salzsäure, trocknet sie, und kocht den trockenen Rückstand wiederholt mit Weingeist aus, so lange sich die Lösung noch färbt; die weingeistigen Lösungen werden abdestillirt, der Rückstand wieder eingetrocknet, zuerst mit Wasser ausgewaschen und dann mit Aether extrahirt, so lange dieser noch gefärbt wird. Es bleibt dann das Orceïn als ein amorphes schön carmoisinrothes Pulver zurück; es ist in reinem Wasser kaum löslich, ertheilt demselben jedoch eine rothe Farbe; durch Salze, Kochsalz u. dergl. wird es vollständig wieder abgeschieden; in Alkohol löst es sich leicht mit carmoisinrother Färbung; in Aether ist es unlöslich.

Wasserstoff verbindet sich im *status nascens* mit Orceïn zu einer farblosen Verbindung, dem Leucorceïn, welches aber nur in Verbindung

mit Basen bekannt ist. Eine Verbindung von Leucorceïn mit Zinkoxyd entsteht, wenn man eine Lösung von Orceïn in wässerigem Ammoniak mit Salzsäure schwach ansäuert und einen Zinkstreifen hineinbringt. Die farblose Lösung, welche sich aber schnell an der Luft röthet, enthält leucorceïnsaures Zinkoxyd, welches durch Zusatz von Ammoniak aus dieser Lösung als ein farbloser Niederschlag gefällt wird, wahrscheinlich $2 ZnO . C_{14}H_9NO_6$, wornach also 2 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Orceïn vereinigt hätten, ob direct oder unter Bildung von Wasser, ist nicht entschieden; überhaupt lässt sich die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Genauigkeit ermitteln, weil der Niederschlag sich leicht an der Luft oxydirt, dabei roth, selbst purpurroth wird. Ein mit der gröfsten Vorsicht bereiteter, zuletzt bei 138° in einem Strom von Kohlensäure getrockneter blassröthlicher Niederschlag gab nahezu die angegebene Zusammensetzung.

Die Lösung des Orceïns wird auch durch Schwefelwasserstoff, wie durch Schwefelammonium entfärbt, wahrscheinlich unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff. Eine Lösung von Orceïn in Ammoniak oder in Kali wird beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, oder auf Zusatz von Schwefelammonium farblos oder bräunlich.

Wird zu in Wasser vertheiltem orceïnsauren Bleioxyd ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos; diese Lösung enthält eine farblose Verbindung von Orceïn mit Schwefelwasserstoff; der schwarze Niederschlag ist eine farblose Verbindung von Schwefelblei mit Orceïn; Alkohol, selbst kochend, entzieht ihr nicht das Orceïn; wird der Niederschlag aber mit Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit roth.

Lässt man Chlor auf in Wasser vertheiltes oder in Ammoniak gelöstes Orceïn einwirken, so bildet sich eine braungelbe Substanz, Chlororceïn, in welcher Wasserstoff durch Chlor ersetzt zu seyn scheint; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; sie löst sich in Alkalien, scheint sich aber rasch dabei zu zersetzen.

Beim längeren Kochen von Orceïn mit Kali wird es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Eine Lösung von Orceïn in kohlensaurem Alkali zieht an der Luft leicht noch mehr Sauerstoff an und geht in Azolitmin über, den Hauptbestandtheil des Lackmus von *Roccella tinctoria* (vergl. Band IV, Seite 754), dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{14}H_7NO_8$ ist; Kane nahm das Orcin $= C_{18}H_7O_3$, das Beta-Orceïn $= C_{18}H_{10}NO_8$, das Azolitmin dann $= C_{18}H_{10}NO_{10}$.

Das Orceïn verhält sich wie eine schwache Säure, daher Berzelius es als Orceïnsäure bezeichnet; es löst sich in reinem Kali oder Natron mit prächtiger Purpurfarbe, in Ammoniak mit violetter Farbe. Trockenes Orceïn absorbirt trockenes Ammoniakgas; in einem Luftstrom bei 100° getrocknet, geht alles Ammoniak wieder fort.

Aus den alkalischen Lösungen des Orceïns fällt Kochsalz eine Verbindung des Orceïns mit Alkali; Säuren scheiden aus den Lösungen das Orceïn unverändert ab; auf Zusatz von löslichen Erd- oder Metallsalzen schlagen sich unlösliche orceïnsaure Salze mit braunrother oder hochrother Farbe nieder.

Eine Auflösung von Orceïn in Ammoniak giebt, mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt, auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd einen schön

rothen Niederschlag, der wahrscheinlich, nach dem Trocknen bei 100°, $2 PbO . C_{14}H_7NO_6$ [1]) ist (Kane).

Das wie das Bleisalz dargestellte Kupfersalz ist purpurbraun; bei 100° getrocknet, ist es wahrscheinlich $2 CuO . C_{14}H_7NO_6 + 2 HO$ (Kane).

Das Silbersalz ist wahrscheinlich $2 AgO . C_{14}H_7NO_6$; um es darzustellen, wird Orceïn mit Zusatz von etwas Ammoniak in kochendem Wasser gelöst; die Lösung wird noch etwas gekocht, um das überschüssige Ammoniak zu verjagen, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag ist dunkel violett, nach dem Austrocknen fast schwarz.

Die Verarbeitung verschiedener Flechten hat den Zweck, die darin enthaltenen farblosen Verbindungen die Chromogene (Orcin, Lecanorsäure u. dergl.) in Orceïn oder Orceïn-Verbindungen zu verwandeln; die Anwendung verchiedener Flechtenpräparate zur Hervorbringung von braunen und rothen Farben ist zum Theil durch ihren Gehalt an Orceïn bedingt, namentlich macht das Orceïn einen wesentlichen Bestandtheil der Orseille (s. d. Art.) aus. *Fe.*

Orcin [2]) [I.]. Das Alpha-Orcin von Stenhouse. Ein indifferenter farbloser Körper, welcher leicht in schön gefärbte Zersetzungsproducte übergeht, 1829 von Robiquet in der *Variolaria dealbata* (*Dec.*) entdeckt, später vorzüglich von Dumas, Schunck, Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht.

Die Zusammensetzung des Orcins wird von den verschiedenen Autoren abweichend angegeben und darnach durch verschiedene Formeln bezeichnet. Das getrocknete Orcin bezeichnet Dumas als $C_{18}H_{10}O_5$, Liebig und Schunck als $C_{16}H_8O_4$; Laurent, Gerhardt und Stenhouse als $C_{14}H_8O_4$; die Formel des krystallisirten Orcins ist, nach Dumas, $C_{18}H_{13}O_8$; nach Liebig und Schunck $C_{16}H_{11}O_7$; nach Gerhardt, Laurent und Stenhouse $C_{14}H_{10}O_6$. Bei diesen Verschiedenheiten scheint es passend, die gefundenen Resultate mit der Berechnung der Formeln hier zusammenzustellen.

Zusammensetzung des wasserfreien Orcins:

	Aeq.		Proc.	Aeq.		Proc.	Aeq.		Proc.
Kohlenstoff:	18	=	68,4	16	=	70,6	14	=	67,7
Wasserstoff:	10	=	6,3	8	=	5,9	8	=	6,4
Sauerstoff:	5	=	25,3	4	=	23,5	4	=	25,9

[1]) Nimmt man, nach Kane, die Formel des Orceïns $C_{18}H_{10}NO_8$, so kommt auf 1 Atom Orceïn 3 At. Metalloxyd; so auch bei dem Kupfersalz.

[2]) Literatur. Robiquet: Annales de chim. et phys. [2] XLII, p. 245; Journ. de pharmac. Juin 1835; Annal. der Chem. und Pharm. XV, S. 289; Journ. de pharm. Août 1835; Journ. für prakt. Chem. VI, S. 130. — Dumas: Annal. der Chem. und Pharm. XXVII, S. 140; Journ. für prakt. Chem. XVI, S. 422. — Schunck: Annal. der Chem. und Pharm. XLI, S. 157; Philosoph. Magazine XXXII, p. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18; Pharmac. Centralblatt 1842, S. 140; und 1845, S. 727; Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 528. — Stenhouse: Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII, S. 93 u. 99; Pharmac. Centralblatt 1848, S. 317 u. 583; Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1847 und 1848, S. 759. — Laurent und Gerhardt: Annales de chim. et phys. [3me sér.] XXIV, p. 315; Journ. für prakt. Chem. XLV, S. 304; Pharm. Centralbl. 1849, S. 716; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1847 u. 1848, 761. — Strecker: Annal. der Chem. u. Pharmac. LXVIII, S. 108; Pharmac. Centralblatt 1849, S. 119.

Gefunden wurde:	Robiquet.	Dumas.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	67,7	66,6	67,8	68,0
Wasserstoff:	6,8	6,5	6,6	6,7
Sauerstoff:	25,5	26,9	25,6	25,3

Zusammensetzung des krystallisirten Orcins:

	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.	Aeq.	Proc.
Kohlenstoff:	18	= 58,4	16	= 58,9	14	= 59,1
Wasserstoff:	13	= 7,0	11	= 6,7	10	= 7,0
Sauerstoff:	8	= 34,6	7	= 34,4	6	= 33,9

Gefunden wurde:	Dumas.	Will.	Schunck.	Stenhouse.
Kohlenstoff:	57,4	58,4	59,6	58,9
Wasserstoff:	6,8	6,8	7,2	6,8
Sauerstoff:	35,8	34,8	33,2	34,3

Die Resultate stimmen wohl mit der Formel von Laurent und Gerhardt $2HO . C_{14}H_8O_4$. Das specif. Gewicht des Orcindampfes war von Dnmas zu 5,7 bestimmt, dies würde nach der Formel $C_{14}H_8O_4$ dem nicht gewöhnlichen Verhältniss von 3 Volumen Dampf entsprechen; nämlich:

14 Volumen	Kohlenstoff	11,60
16 »	Wasserstoff	1,10
4 »	Sauerstoff	4,42
		17,12

$$\frac{17,12}{3} = 5,7.$$

Dumas hatte nach seiner Analyse die Formel des wasserfreien Orcins zu $C_{18}H_{10}O_5$ genommen, darnach berechnete sich das specif. Gewicht bei einer Verdichtung auf 4 Vol. zu 5,5, was allerdings mit dem gewöhnlichen Condensationsverhältnisse mehr übereinkommt, während das Verhältniss von 1 Aeq. = 3 Vol. selten ist. Dieses Bedenken gegen die Laurent und Gerhardt'sche Formel verliert durch den Umstand an Gewicht, dass Dumas das specif. Gewicht des Orcindampfes bei nur 20° über seinen Siedpunkt bestimmt hatte; aus den Versuchen von Cahours über das specif. Gewicht des Essigsäuredampfes [1]) weiss man, dass für den Dampf dieser Säure sich ein verschiedenes Verdichtungsverhältniss berechnet, je nachdem Dampf von 150° oder von 210° genommen ist; und es liegt also die Vermuthung nahe, dass, bei höherer Temperatur bestimmt, der Orcindampf auch ein anderes specif. Gewicht zeige. Uebrigens ist es auch möglich, dass bei dieser Bestimmung ein Theil des Orcins zersetzt und dadurch das specif. Gewicht zu hoch gefunden wurde.

Dumas, der bei seinen Analysen des Orcins nahe zu die gleichen Resultate wie Robiquet erhalten hatte, suchte auch das Atomgewicht durch Verbindung mit Bleioxyd festzustellen, das gefundene Atomgewicht passt für seine Formel wie für die von Laurent und Gerhardt; Liebig verändert diese Formel, um die Bildung des Orcins aus der Lecanorsäure nach den Untersuchungen von Schunck (s. Bd. IV, S. 789) zu erklären. Laurent und Gerhardt nehmen die angeführte Zusammensetzung namentlich auch in Rücksicht auf die Zusammensetzung des Bromorcins; Stenhouse fand diese Formel mit seinen

[1]) Compt. rend. de l'academ. XIX, p. 771.

Resultaten besser übereinstimmend als die von ihm früher für Orcin angegebene $C_{21}H_{12}O_6 + 3HO$.

Nach der Formel $C_{14}H_8O_4$ ist das Orcin isomer mit dem Saligenin von Piria.

Das Orcin findet sich in verschiedenen Flechten, Variolaria- und Roccella-Arten, fertig gebildet; es entsteht aber auch häufig, wie Schunck zuerst zeigte, als Umsetzungsproduct der Lecanorsäure, wenn diese der trockenen Destillation unterworfen, oder mit Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden gekocht wird. Die verschiedenen Arten der Gattung Lecanora und die von Stenhouse untersuchten Varietäten von *Roccella tinctoria* enthalten Stoffe, welche, für sich der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, besonders bei Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden, als Zersetzungsproduct Orcin liefern.

Die Lecanorsäure giebt durch Umsetzung Kohlensäure und Orcin, die Zersetzung hierbei ist folgende:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Lecanorsäure.}} = \underbrace{C_{16}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + 2CO_2 \text{ (Schunck)},$$

oder:

$$\underbrace{C_{32}H_{16}O_{16}}_{\text{Lecanorsäure.}} = \underbrace{2(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin.}} + 4CO_2 \text{ (Laurent und Gerhardt)}$$

Stenhouse zeigt, dass bei den Orsellsäuren (s. d. Art.) sich zuerst intermediäre Säuren bilden; dass bei der Erythrinsäure und bei der Evernsäure sich neben Orcin und Kohlensäure noch andere nicht flüchtige Producte bilden, die nicht weiter in Orcin übergehen:

$$\underbrace{2(C_{20}H_{11}O_{10})}_{\text{Erythrinsäure.}} + 4HO = \underbrace{2(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythroglucin.}} + 4CO_2.$$

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure.}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}} + 2CO_2.$$

Das Orcin wird aus der *Variolaria dealbata* erhalten, indem man diese Flechte pulvert und mit kochendem Weingeist auszieht. Die erkaltete, von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und mit kochendem Wasser behandelt; aus der wässerigen, zur Syrupsdicke eingedampften Lösung krystallisiren nach einigen Tagen braune Nadeln von unreinem Orcin, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln der Lösung mit Blutkohle gereinigt werden (Robiquet).

Leichter und ergiebiger ist die Darstellung von Orcin aus reiner Lecanorsäure, oder aus der grünen Mutterlauge davon; sie wird mit concentrirter Barytlösung gekocht; bei Anwendung der Mutterlauge scheiden sich hierbei Chlorophyll und Fett mit dem sich bildenden kohlensauren Baryt ab; aus der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft, wobei sich unreines Orcin abscheidet. Es wird sodann in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Thonerde- oder Eisenoxydhydrat im Ueberschuss behandelt; diese Oxyde nehmen einen braunen, harzartigen Farbstoff aus dem unreinen Orcin auf (von dem sie durch Behandeln mit Salzsäure getrennt werden können). Die so gereinigte Lö-

sung giebt beim Abdampfen nun fast farblose Krystalle von Orcin (Schunck).

Aus reiner Lecanorsäure lässt sich das Orcin leicht durch trockene Destillation erhalten; das Destillat wird in Wasser gelöst und die Auflösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, wobei reines Orcin krystallisirt (Schunck).

Es immer schwierig, unreines Orcin zu entfärben; da nun Orcin unter Einfluss von Basen und Luft sich leicht färbt, so ist es zweckmäfsiger, die Flechtensäuren durch Kochen mit Wasser allein zu zersetzen. Eine der Orsellinsäuren oder Erythrelinsäure wird $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Wasser gekocht; die Flüssigkeit, welcher man zweckmäfsig etwas Thierkohle zusetzt, um der Neigung des Orcins, sich an der Luft zu oxydiren, vorzubeugen, wird rasch abgedampft und dann zum Krystallisiren hingestellt. Man erhält sogleich reines Orcin. Auch aus Orsellsäure stellt man auf gleiche Weise das Orcin dar, nur muss etwas länger gekocht werden; das Product ist ganz farblos.

Um gröfsere Mengen Orcin, wenn dieses nicht ganz farblos zu seyn braucht, darzustellen, kocht man die rohen Kalkauszüge von Lecanora oder *Roccella tinctoria* (s. bei Orsellsäure) schnell auf ein Viertel ein, fällt den Kalk mit Kohlensäure und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurückbleibt, der, mit starkem Alkohol gelöst, rothgefärbte Krystalle von Orcin giebt; diese Krystalle werden zwischen Papier abgepresst, getrocknet und dann aus wasserfreiem Aether krystallisirt; beim Verdampfen bilden sich grofse, schwach röthliche Krystalle, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nur noch schwach gelblich erscheinen; sie haben dann die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des reinen wasserfreien Orcins (Stenhouse).

Aus einer syrupdicken Lösung krystallisirt das wasserhaltende Orcin in rhombischen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören, mit vollkommener Spaltbarkeit parallel $\infty P \infty$ (Miller). Das reine Orcin ist farblos, das gewöhnliche ist meistens schwach gefärbt; es ist leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether löslich; die Lösung ist neutral und hat einen stark süfsen, widrigen Geschmack; wegen dieses Geschmacks, da es jedoch durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann, hielt Robiquet es für eine dem Mannit ähnliche Substanz.

Das wasserhaltende Orcin schmilzt schon unter 100°, es verliert sein Wasser langsam aber vollständig beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, oder bei 100°. Das Orcin krystallisirt aus wasserfreiem Aether in wasserfreien Krystallen.

Wird wasserfreies Orcin schnell auf 290° erhitzt, so destillirt es als eine syrupdicke Flüssigkeit über, welche an der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzieht und dann krystallinisch wird; in flachen, oben kalt gehaltenen Gefäfsen langsam erhitzt, sublimirt es in Nadeln.

Die Lösung von Orcin wird durch Quecksilberchlorid, durch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, durch Leim oder durch Gerbsäure nicht gefällt.

Wird die Lösung von Orcin nach Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd mit etwas Ammoniak versetzt, oder wird die Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, wobei darauf zu sehen ist, dass überschüssiges Orcin in der Lösung bleibt, so entsteht ein

weifser Niederschlag von Orcin-Bleioxyd, $5\,PbO + C_{18}\,H_8\,O_3$ nach Dumas, oder $4\,PbO\,.\,C_{14}\,H_8\,O_4$ (für das Orcin die Formel von Laurent und Gerhardt genommen). Der Niederschlag wird beim Auswaschen bald roth, und selbst bei der gröfsten Vorsicht wird er wenigstens schwach röthlich, überdies zersetzt er sich auch leicht beim Auswaschen, so dass aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Orcins nicht mit Sicherheit abgeleitet werden kann.

Eisenchlorid giebt mit Orcinlösung einen dunkelrothen nach dem Trocknen schwarzen Niederschlag, aus dem Ammoniak Orcin unter Zurücklassung von braunem Eisenoxydhydrat löst.

Salpetersaures Silberoxyd fällt für sich die Orcinlösung weder in der Kälte, noch selbst beim Sieden; wird die kalte Lösung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag.

Verwandlungen des Orcins. 1) Durch Sauerstoff. Farbloses Orcin wird an der Luft allmälig schmutzig blassroth, schneller unter Einfluss von Sonnenlicht.

2) Durch Salpetersäure. Salpetersäure löst Orcin auf; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird roth und es scheidet sich eine dunkle, rothe, harzartige Masse ab, die in Alkohol und in Alkalien löslich ist; beim längeren Kochen mit Salpetersäure wird diese harzartige Substanz zu einer hochgelben Flüssigkeit gelöst, und beim Erkalten scheidet sich jetzt Oxalsäure ab.

3) Durch Chlor. Chlorgas zersetzt das Orcin leicht unter Entwickelung von Salzsäure; die Einwirkung erfolgt hier in gleicher Weise bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur und bei Anwendung von wasserhaltendem, wie von wasserfreiem Orcin; das Chlor scheint auch in gleicher Weise auf gelöstes Orcin zu wirken. Leitet man trockenes Chlorgas über Orcin, so schmilzt es und Salzsäure entweicht; nach einiger Zeit hört die Reaction auf und die Masse erstarrt krystallinisch; es hat sich hier ein Substitutionsproduct des Orcins gebildet, das

Chlororcin, Chlororceid, Chlororceïn oder Chlororceïnsäure nach Berzelius.

Diese Verbindung ist von Schunck und von Stenhouse dargestellt; sie enthält einen dunkelgefärbten harzartigen Körper hartnäckig anhängend, von dem sie schwer so vollständig zu reinigen ist, um einer Elementaranalyse unterworfen werden zu können; die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher nicht bekannt.

Das Chlororcin schmeckt beim Kauen scharf und kühlend; es löst sich in kochendem Wasser, im Ueberschuss damit gekocht, schmilzt es darin zu einem bräunlichen Oel; aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in weifsen Nadeln; eben solche Krystalle bilden sich aus der alkoholischen Lösung. Das Chlororcin schmilzt bei nahe 59° C. (138° F.), beim Erkalten erstarrt es krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigt es sich zum Theil, es bleibt ein bräunlichrother Rückstand, während die flüchtigen Producte sich zu einem Oel verdichten, das später krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen entzündet das Chlororcin sich schwierig und brennt mit rother grüngesäumter Flamme.

Das Chlororcin löst sich in Alkalien, Säuren scheiden es aus diesen Lösungen selbst nach längerem Kochen krystallinisch ab. Mit Baryt bildet es eine unlösliche Verbindung.

Salpetersaures Silberoxyd fällt die alkoholische Lösung des Chlororcins in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich Chlorsilber ab.

Salpetersäure zersetzt das Chlororcin beim Erhitzen damit allmälig; Chlorgold wird dadurch sogleich reducirt.

4) Durch Brom. Brom wirkt auf Orcin in ganz ähnlicher Weise zersetzend ein, wie Chlor; es zersetzt das trockene Orcin wie die wässerige Lösung unter starker Erwärmung, und es bildet sich hierbei

Bromorcin, Bromorceïn oder Bromorceïd.

Diese Verbindung ist von Stenhouse, Laurent und Gerhardt untersucht; für ihre Zusammensetzung passt keine andere Formel als $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}O_4$. Bringt man Brom zu der concentrirten Lösung von Orcin, so erhitzt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich bald eine rothbraune krystallinische Masse am Boden ab. Es wird nun Brom hinzugesetzt, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darnach wird der krystallinische Bodensatz mit kaltem Wasser abgewaschen und die rohe Masse, welche ein Harz von höchst stechendem Geruch enthält, durch Auflösen in schwachem Spiritus mit Zusatz von etwas Kohle gereinigt.

Das Bromorcin krystallisirt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln ohne Geruch und ohne Geschmack; es ist selbst in siedendem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

5) Durch unterchlorigsauren Kalk. Mit einer Lösung von Bleichkalk versetzt, wird das Orcin zuerst dunkelviolett gefärbt, dann schnell braun und bald gelb; die Farbenveränderungen sind hier ähnliche wie sie bei den Orsellinsäuren sich zeigen.

6) Durch Chromsäure. Beim Erhitzen mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali wird das Orcin braun, und es bildet sich ein brauner Niederschlag; diese Zersetzung findet rascher statt, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird.

7) Durch Kali oder Natron. Eine wässerige Lösung von Orcin, mit Kali oder Natron versetzt, zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an; die Lösung färbt sich zuerst roth, dann rothbraun.

8) Durch Ammoniak. Trockenes Ammoniakgas wird von Orcin in reichlicher Menge absorbirt, an der Luft entweicht es wieder vollständig.

Wird unter eine Glasglocke Orcin neben eine Schale mit wässerigem Ammoniak gebracht, so wird es nach und nach dunkelbraun; nach dem Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks löst sich der Rückstand mit Hülfe von einigen Tropfen Ammoniak in Wasser, die so erhaltene Lösung ist röthlich violett, sie enthält Orceïn (s. d. Art.).

9) Durch salpetersaures Silberoxyd. Das Orcin verändert das salpetersaure Silber selbst beim Kochen nicht; wird der siedenden Lösung aber Ammoniak zugesetzt, so wird sie röthlich und es scheidet sich schnell ein Silberspiegel ab.

10) Durch Chlorgold. Eine Lösung von Chlorgold scheidet auf Zusatz von Orcin in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich metallisches Gold ab. *Fe.*

Orcin [II.]. Beta-Orcin von Stenhouse. Ein von dem Alpha-Orcin etwas abweichendes Orcin ist dieses Beta-Orcin, welches

durch Zersetzung der in Flechten sich häufig findenden Usninsäure entsteht; seine Zusammensetzung ist $C_{34}H_{18}O_6$.

Das Beta-Orcin ist 1848 von Stenhouse entdeckt; er fand, dass es sich durch Kochen von Usninsäure mit Alkalien, so wie durch trockene Destillation der genannten Flechtensäure bildet.

Die Usninsäure zerfällt, analog der Lecanorsäure, in Orcin und Kohlensäure.

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{14}}_{\text{Usninsäure.}} = \underbrace{C_{34}H_{18}O_6}_{\text{Beta-Orcin.}} + 4\,CO_2.$$

Zur Darstellung des Beta-Orcins wird Usninsäure mit Baryt- oder Kalkwasser gekocht, nach dem Erkalten die überschüssige Base aus dem Filtrat mit Kohlensäure gefällt, und die von dem gefällten kohlensauren Alkali abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft; aus dem Rückstand zieht Aether das Beta-Orcin aus, und beim Verdampfen des Aethers schiefst es in gelblichen Krystallen an.

Vortheilhafter ist es, die Usninsäure der trockenen Destillation zu unterwerfen; dabei setzen sich im Halse der Retorte grofse gelbe Krystalle von Beta-Orcin ab; und die braune Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage sammelt, enthält auch noch davon gelöst. Diese Masse wird nun wiederholt mit Wasser ausgekocht; die wässerigen Lösungen werden zur Syrupsdicke eingedampft und ruhig hingestellt, worauf sich nach einigen Tagen Krystalle von unreinem Beta-Orcin abscheiden. Diese werden zwischen Fliefspapier wiederholt abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, kann das Beta-Orcin dann noch aus schwachem Spiritus krystallisirt werden, wobei sich, wenn der Spiritus nicht zu stark ist, Krystalle von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Länge bilden.

Das Beta-Orcin krystallisirt in Prismen, welche dem quadratischen System angehören; die Krystalle nehmen im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht ab. Es löst sich in kaltem Wasser, aber weniger leicht als Alpha-Orcin; in siedendem Wasser, in Alkohol oder Aether ist es leicht löslich; die Lösungen schmecken süfslich und sind neutral.

Im Wasserbade auf 100° erwärmt, nimmt das Orcin fortwährend an Gewicht ab, indem sich hierbei etwas Orcin selbst verflüchtigt, so dass nach 4 Wochen, wenn der Gewichtsverlust schon 30 Proc. beträgt, das Gewicht doch noch fortwährend sich verringert.

Bei 109° schmilzt das Beta-Orcin noch nicht, und es bleibt auch bei dieser Temperatur noch ungefärbt; dadurch untercheidet es sich vom Alpha-Orcin; bei höherer Temperatur sublimirt es ohne Rückstand zu hinterlassen. Rasch an der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht und brennt mit rufsender Flamme.

Die Lösungen von neutralem Kupfer-, Eisen-, Silber- und Bleisalz fällen das Orcin nicht; nur basisch-essigsaures Blei fällt es; der weifse Niederschlag löst sich leicht im überschüssigen Bleiessig und färbt sich durch Oxydation an der Luft so schnell roth, dass sich aus dieser Verbindung das Atomgewicht des Beta-Orcins nicht bestimmen lässt.

Durch Zusatz von unterchlorigsaurem Kalk wird selbst eine geringe Menge Beta-Orcin stark roth gefärbt, während das Alpha-Orcin mehr purpurroth wird. Bleibt das Orcin längere Zeit mit reinem oder kohlensaurem Kali in Berührung, so bildet sich eine purpurrothe Lö-

sung, die durch Kochen mit reinem Kali zerstört wird. Der Einwirkung von Ammoniak und Luft ausgesetzt, färbt das Beta-Orcin sich bald blutroth, welche Farbe nach und nach dunkler wird; diese Farbe ist etwas verschieden von der mehr rothbraunen, welche das Alpha-Orcin unter ähnlichen Umständen annimmt. *Fe.*

Orcinzucker nannte Berzelius ursprünglich das Orcin wegen seines süfsen Geschmack. *Fe.*

Orellin s. Orlean.

Oreoselon nennen Schnedermann und Winckler ein Zersetzungsproduct des Athamantins, welches in diesem eine ähnliche Rolle spielt, wie das Glycerin in den Fetten. Ueber die Darstellung desselben vergl. den Art. Athamantin. Zusammensetzung: $C_{14}H_5O_3$.

Das Oreoselon bleibt nach vollendeter Einwirkung der Salzsäure auf das Athamantin als eine amorphe, poröse Masse von grauweifser Farbe zurück. Aus einer im Sieden gesättigten Auflösung in Alkohol schiefst es in warzenförmigen Massen an, welche sich an die Gefäfswände absetzen und aus concentrischen Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten wird es erhalten, wenn man die auf dem Sandbade stark concentrirte Lösung mit demselben langsam erkalten lässt; es bildet dann lockere, blumenkohlähnliche Massen, in denen man unter der Loupe feine, biegsame, kugelig gruppirte Nadeln bemerkt. Durch Waschen mit Alkohol wird es weifser und von anhängendem Athamantin befreit, doch behält es meistens eine schwach gelbliche Farbe, was theils von dem Athamanthin herrühren mag, welches nicht leicht ganz rein zu erhalten ist, theils von einer geringen, bei dem Verdunsten der Lösung eintretenden Zersetzung, welche sich durch das Dunkelwerden derselben zu erkennen giebt.

Das Oreoselon ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser. In Aether ist es in demselben Maafse und mit derselben gelblichen Färbung löslich wie in Alkohol. Ammoniak und verdünnte Kalilauge färben das Oreoselon gelb und lösen davon eine Kleinigkeit mit lebhaft gelber Farbe auf. Heifse concentrirte Kalilauge löst es fast ganz zu einer braunen Flüssigkeit auf. Säuren bewirken in diesen Lösungen einen gelblich weifsen Niederschlag. Bei etwa $+ 190^0$ schmilzt das Oreoselon zu einem gelben, klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer bernsteingelben, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Bei weiterem Erhitzen wird es zersetzt und verkohlt. Man bemerkt bei diesem Schmelzen einen schwach brenzlichen Geruch, jedoch keine bemerkliche Gewichtsabnahme. Demnach scheint das Oreoselon ohne Zersetzung schmelzbar zu seyn, indess hat es nach dem Schmelzen seine Krystallisirbarkeit verloren und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösungen in gelben Tröpfchen aus. *Wp.*

Organische Chemie. Der eigenthümliche Charakter derjenigen chemischen Stoffe, die von den Organen der Thier- und Pflanzenwelt gebildet werden, und das Misslingen früherer Versuche, sie aus ihren entfernten Bestandtheilen zusammenzusetzen, hatte zu der irrigen Vorstellung Veranlassung gegeben, dass sie einer ganz besondern, nur den lebenden, organisirten Wesen innewohnenden räthselhaften Kraft,

der sogenannten Lebenskraft, ihre Entstehung verdanken, und dass sie anderen Verbindungsgesetzen unterworfen seyen, als denjenigen, welche die unorganische Natur beherrschen. In Folge dieser Auffassung bildete die Chemie der organischen Verbindungen, zu denen man auch noch diejeninigen zählte, welche sich aus den Producten des thierischen und Pflanzen-Organismus künstlich hervorbringen lassen, frühzeitig einen besonderen Zweig der allgemeinen Chemie.

Als man später fand, dass viele organische Verbindungen auch auf sogenanntem künstlichen Wege aus ihren Elementen zusammengesetzt werden können, wozu Wöhler im Jahre 1828 durch die Entdeckung der künstlichen Bereitung des Harnstoffs den ersten Beweis lieferte, erwies sich die auf obiger Basis beruhende Unterscheidung zwischen organischen und unorganischen Verbindungen als unhaltbar.

Da aber die ganz eigenthümliche chemische Natur, wodurch sich fast sämmtliche Körper organischen Ursprungs vor den unorganischen Stoffen auszeichnen, namentlich ihre complicirtere Zusammensetzung und die verhältnissmäſsig leichtere Zersetzbarkeit derselben, die sich z. B. in den Gährungs- und Verwesungserscheinungen Kund giebt, und bei Anwendung höherer Temperaturen mit dem Verkohlungsprocess endigt, dieselben auch fernerhin von den unorganischen Verbindungen getrennt zu behandeln forderte, so sah man sich gezwungen, nach anderen wesentlichen Unterscheidungsmerkmalen der organischen und unorganischen chemischen Körper zu suchen, um damit ein neues Classificationsprincip zu begründen. Die Erfahrung, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale vorhanden sind, welche darin dieselbe Rolle spielen, wie die einfachen Elemente der unorganischen Chemie veranlassten zuerst Liebig die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale zu definiren. Gegen diese Definition lässt sich einwenden, dass man erst von einer verhältnissmäſsig geringen Anzahl organischer Körper die zusammengesetzten Radicale kennt oder auch nur hypothetisch voraussetzen kann, während man über die näheren Bestandtheile der meisten Stoffe organischen Ursprungs nicht einmal eine entfernte Vermuthung zu hegen im Stande ist, und dass es demnach ungewiss bleibt, ob in allen zusammengesetzte Radicale enthalten sind. Gröſseres Gewicht jedoch hat die Thatsache, dass es zusammengesetzte Radicale giebt, wie Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Untersalpetersäure und schweflige Säure, die in vielen organischen Verbindungen die Rolle einfacher Elemente spielen, die man aber demungeachtet ohne die gröſste Inconvenienz der unorganischen Chemie nicht entreiſsen kann.

Wenn man übrigens die Erfahrung zu Hülfe nimmt, dass alle Verbindungen organischen Ursprungs Kohlenstoff enthalten, so kann man die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale definiren, wodurch die genannten kohlenstofffreien zusammengesetzten Radicale der unorganischen Chemie, der sie angehören, wieder anheimfallen.

Gmelin bezeichnet in seinem Handbuch als Gegenstand der organischen Chemie die Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Aequivalent Kohlenstoff enthalten. Da indess eine natürliche Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen überhaupt nicht existirt, und nicht mehr angenommen werden kann, seitdem man weiſs, dass beide den nämlichen Verbindungsgesetzen unterworfen sind, und

da demnach, wenn man sie scheiden will, eine künstliche und willkürliche Grenzlinie gezogen werden muss, so erscheint es am einfachsten, die organische Chemie geradezu die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu nennen, und nur einige wenige, nämlich die einfachsten Kohlenstoffverbindungen: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und Carbaminsäure aus Gründen der Zweckmäſsigkeit der unorganischen Chemie zu überweisen.

Es hat demnach, wie man auch die organische Chemie gegenwärtig definiren möge, das Wort »organisch« seine ursprüngliche Bedeutung verloren, und würde gewiss schon längst nicht mehr gebräuchlich seyn, wenn es sich nicht in der Wissenschaft eingebürgert hätte. Man mag deshalb immerhin die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, oder der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale, organische Chemie nennen, wenn man sich nur von dem Vorurtheil frei macht, als stände das eigentliche organische Leben mit dem Gegenstande der organischen Chemie in nothwendiger Beziehung. Was man früher als die Aufgabe der organischen Chemie betrachtete, ist gegenwärtig die der physiologischen Chemie geworden. Man hat deshalb streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne, und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Worte nur insofern eine Bedeutung, als damit ein Product, erzeugt durch den Organismus der lebenden Wesen bezeichnet wird; dem Chemiker kommt es auf den Ursprung weniger an, als auf die chemische Natur derselben. Die Frage nach der Constitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig welchen Ursprungs sie sind, oder welche Verwendung sie finden, steht für diesen zunächst im Vordergrunde.

Um diese Aufgabe zu lösen, studirt der Chemiker die mannigfachen Veränderungen, welche z. B. die Weinsäure oder der Zucker durch chemische Agentien (in weitester Bedeutung) erleiden, während der Physiolog, die Resultate der Chemie benutzend, hauptsächlich das Studium der Metamorphosen, welche jene und ähnliche Körper unter dem Einflusse der sogenannten Lebensthätigkeit erleiden, zum Gegenstande seiner Untersuchungen zu machen hat. Wie die Wurzelfaser aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche ihr die Bodenfeuchtigkeit darbietet, Stärke, Zucker, Albumin bildet, welche chemische Veränderungen die Pflanzensäfte bei ihrem Durchgange durch die verschiedenen Zellensysteme allmälig weiter erleiden, und welche Functionen überhaupt hierbei die einzelnen Organe des Thier- und Pflanzenkörpers ausüben, diese und ähnliche Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der chemischen Physiologie. Das Blut, der Harn, die Galle bilden daher wichtige Capitel in der Thierphysiologie; für die reine Chemie haben sie bloſs ein zufälliges Interesse und nur insofern Bedeutung, als sie ihr das Material liefern zur Gewinnung verschiedener höchst interessanter chemischer Verbindungen, der Cholsäure, des Harnstoffs, der Harnsäure u. a. m. Jene Capitel liegen daher, genau genommen, eben so wie die groſsen Organe selbst, worin obige Secrete gebildet werden, auſser dem Bereich der reinen organischen Chemie.

Die organische Chemie steht in dieser Beziehung zu der Physiologie in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Chemie der unorganischen Verbindungen zur Geognosie; Quarz, Feldspath und Glimmer sind wie die Cholsäure wichtige chemische Verbindungen und gehören als

solche ins Bereich der unorganischen Chemie. Aber Niemand wird darum von der Chemie der unorganischen Verbindungen über die Zusammensetzung, Entstehung und Metamorphosen des Granits, oder gar über die Rolle, welche derselbe bei der Constituirung der festen Erdrinde spielt, Aufschluss erwarten.

Die Bezeichnung organische Elemente stammt aus derjenigen Zeit, wo man glaubte, dass nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die wesentlichen Bestandtheile der Organe und deren Producte seyen, und wo man die sogenannten unorganischen Aschenbestandtheile, welche beim Verbrennen organischer Materien zurückbleiben, für unwesentlich hielt. Obgleich man gegenwärtig weifs, dass diese letzteren für die Entwickelung und Erhaltung jedes organisirten Wesens nicht minder nothwendig sind als jene, so hat man doch den Ausdruck »organische Elemente« zur Bezeichnung jener vier Grundstoffe nicht nur in der Physiologie, sondern auch in der organischen Chemie immer noch beibehalten. Für letztere namentlich hat dieselbe, genau genommen, um so weniger Werth, als mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sämmtliche Elemente constituirende Bestandtheile chemisch-organischer Verbindungen oder vielmehr der organischen Radicale ausmachen können, wie dies gegenwärtig bereits von Arsenik, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium u. a. nachgewiesen ist.

Dem Gebrauch des Ausdrucks »organische Elemente« entsprechend, nennen die Chemiker »organische Analyse« die Methoden, den Gehalt einer Verbindung an obigen vier Elementen zu bestimmen, während die chemischen Physiologen damit die Trennung und Bestimmung der verschiedenen Gemengtheile eines Organs oder deren Producte z. B. des Bluts, Harns, bezeichnen. *H. K.*

Organische Analyse s. Analyse Suppl.

Origanumöl, ein flüchtiges Oel, wird aus dem blühenden Kraut von *Origanum vulgare* durch Destillation mit Wasser gewonnen. Nach Zeller[1]) ist es dünnflüssig, schwachgelblich, von mildem gewürzhaften, nicht brennenden Geschmack, ohne Reaction auf Lackmus; bei 18^0 besitzt es ein specif. Gewicht von 0,874; mit Jod fulminirt es lebhaft, unter Bildung eines dunklen Harzrückstandes; mit kalter Salpetersäure färbt es sich bräunlich roth, verharzt aber beim Erwärmen mit stürmischer Reaction; mit engl. Schwefelsäure färbt es sich blutroth und verändert sich in der Wärme nicht weiter; eine schwefelsaure Lösung von doppelt-chromsaurem Kali reducirt es allmälig unter röthlich gelbbrauner Färbung. Durch Sandelroth wird es kaum gefärbt, durch Brennspiritus wie auch durch weingeistige Kalilösung sehr wenig gelöst, in jedem Verhältniss durch absoluten Alkohol.

Durch wiederholte Destillation erhielt Kane[2]) aus dem rohen Oel in grofser Menge ein farbloses Oel, das bei 161^0 siedete, ein specif. Gewicht von 0,867 besafs, ausgezeichnet nach der Mutterpflanze roch und im Mittel von 4 Analysen aus 85,14 Proc. Kohlenstoff, 11,42 Proc. Wasserstoff und 3,44 Proc. Sauerstoff bestand.

Das bei 173^0 übergehende Oel gab 83,3 Proc. Kohlenstoff, 10,8

[1]) Jahrb. für prakt. Pharmacie XXIV, S. 225 (Landau 1852).

[2]) Journ. für prakt. Chemie XV, S. 155.

Proc. Wasserstoff und 5,9 Proc. Sauerstoff. Mit Zugrundelegung der alten Atomgewichte drückte Kane die Zusammensetzung des Oels durch die Formel $C_{50} H_{40} O$ aus; nach den neueren Atomgewichten müsste dem Oel die Formel $C_{100} H_{80} O_3 = 7 C_{10} H_8 + 3 C_{10} H_8 O$ gegeben werden. *Ml.*

Orlean (*Terra orellana*, *Oriana*, *Uruku*, *Orenetto*, *Ornotto*, *Attala*, *Attalo*, *Achiotti*, *Anatta*, *Anotto* sind weniger gebräuchliche Namen, *Roucou* ist der gewöhnliche französische Name; ist ein gelber Pflanzenfarbstoff von harzartiger oder wachsartiger Natur, welcher sich in den Früchten von *Bixa orellana* findet. Derselbe Farbstoff oder ein sehr ähnlicher ist, nach Braconnot, in den Spargelbeeren, in den gelben Möhren, dem Bittersüfs und in der Kürbisfrucht enthalten. Nach Kerndt ist der Farbstoff der Spargelbeere wenigstens nicht identisch mit dem Orlean, ihm aber sehr ähnlich.

Der Baum *Bixa orellana*, von welchem der Farbstoff erhalten wird, wächst sehr häufig an den Ufern des Amazonenstromes, welcher Fluss seinen früheren Namen *Orellana* auf den Baum übertrug; er wächst in Südamerika, und wird in französisch Guyana besonders auch auf Cayenne cultivirt. Die besseren Sorten Orlean kommen aus Südamerika, besonders aus den französischen Colonien, geringere Sorten werden von Ostindien eingeführt.

Der Orleanbaum, *Bixa orellana*, gehört zur Familie der *Liliaceen*, er wird 15 bis 20 Fufs hoch, und trägt im dritten Jahr schon am reichsten Früchte, während er nach dieser Zeit degenerirt, und, wenn 10 Jahre alt, keine lohnenden Ernten mehr giebt. Der Baum giebt jährlich zwei Ernten. Die mit Dornen besetzten Samenkapseln zerplatzen, wenn sie reif sind, leicht schon bei gelindem Druck zwischen den Fingern; sie enthalten 30 bis 40 erbsenförmige Samenkörner, die mit einer schönen rothen teigartigen Masse überzogen sind, welche wachsartige Substanz den Farbstoff enthält.

Die Eingeborenen Südamerikas sollen diesen Farbstoff zum Gelbfärben des Körpers anwenden, wozu sie den Orleanfarbstoff in Oel vertheilen, indem sie die Samenkörner zwischen den mit Karapaöl bestrichenen Händen zerreiben; die Farbstoffe werden vom Oel aufgenommen; es bildet sich ein gefärbter Teig, der von den Händen abgeschabt und aufbewahrt wird. Dieser von den Eingebornen bereitete Orlean, *Anotto*, ist von schönerer und lebhafterer Farbe als der für den europäischen Markt dargestellte.

Der gewöhnliche Orlean wird so erhalten, dass die Samen mit dem anhängenden Mark aus den Hülsen geschabt und zerstofsen in hölzernen Kufen mit Wasser übergossen werden, und damit stehen, bis sich eine Art Gährung einstellt; das Wasser wird nach einiger Zeit aufgerührt, das Flüssige abgegossen, und der Rückstand noch einige Mal mit Wasser behandelt, so lange sich noch Farbstoff aufschlemmt. Alles Wasser wird zuletzt durch ein grobes Sieb gegossen, um die gröberen Samentheile zurückzuhalten, während der Farbstoff in fein vertheilten Flocken mit dem Wasser abfliefst.

Nachdem das Wasser sich klar abgesetzt hat, wird der Bodensatz gesammelt, für sich bei schwachem Feuer zur Teigconsistenz abgedampft, und darauf in 7 bis 8 Zoll dicken Schichten an freier Luft getrocknet, oder im Schatten, da die Sonne die Farbe schwärzt.

Nach Leblond ist das Stofsen des Samens und das Gährenlassen für die Farbe nachtheilig; er stellt den Orlean dar, indem er die Samenkörner nur in Wasser abwäscht, so lange sich noch von dem Farbstoff aufschlämmt. Der hierbei sich absetzende Orlean soll viel mehr Farbstoff enthalten, als der gewöhnliche.

Zuweilen werden auch die Samenkörner in heifsem Wasser gerieben, bis sich der Farbstoff im Wasser aufweicht, oder sie werden mit Wasser gekocht, worauf sich beim Erkalten die Farbe absetzt.

Der Orleanteig kommt in runden oder viereckigen Stücken von 2 oder 3 Pfund Schwere zu uns; die feinste Sorte in kleinen Kuchen von etwa 2 Zoll Durchmesser. Die Kuchen sind meistens in Bananen- oder Schilfblätter eingewickelt.

Ein guter Orlean bildet eine gleichförmige, nicht zu weiche teigige Masse, die sich salbenartig anfühlt; er ist ohne Geschmack, und zeigt einen veilchen- oder möhrenartigen Geruch; seine Farbe ist äufserlich bräunlichroth, im Inneren der Kuchen ist die Farbe heller, und lebhafter; auf Papier gestrichen giebt der Orlean einen dunkelrothen Fleck.

Es kommt häufig geringer oder verfälschter Orlean im Handel vor, dieser ist sehr weich, schmierig, von wenig lebhafter Farbe, oft schimmlig; er zeigt einen fauligen urinösen Geruch, indem er meistens, um ihm eine lebhafte Farbe zu geben, mit Urin angefeuchtet wird; die Masse zeigt sich oft auch nicht gleichförmig, sondern lässt zwischen den Fingern einzelne härtere Körner erkennen; diese rühren meist wohl von absichtlichen Beimengungen her, denn es finden sich nicht leicht so häufige Verfälschungen bei einer andern Substanz, wie bei dem Orlean.

Als gewöhnliche Beimengungen finden sich Bolus, Ziegelmehl, Oker u. dgl.; diese lassen sich schon aus der Menge der Asche erkennen. Echter bei 100° getrockneter Orlean hinterlässt nicht mehr als 8 bis 11, höchstens 13 Procent Asche; ein stärkerer Rückstand lässt auf Verfälschung schliefsen. Der Orlean des Handels hinterlässt zuweilen $^1/_4$ bis $^3/_4$ seines Gewichtes (im trockenem Zustande) an Asche.

Der Orlean ist aber auch nicht immer gleich reich an Farbstoffen; um ihn in dieser Hinsicht zu untersuchen, kann man ihn in alkalischer Lauge lösen; die Flüssigkeit wird mit überschüssiger Säure versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Vergleichungsweise lässt sich das Färbevermögen mehrerer Orleansorten durch ein Probefärben ermitteln. Je 1 Thl. Orlean, $1^1/_3$ Pottasche und 56 Wasser werden bis zum Sieden erhitzt; darauf werden in jedes Bad 400 Thle. gebleichtes Baumwollengarn gebracht und 15 Minuten lang damit gekocht; man lässt das Garn dann noch 1 Stunde in der Flüssigkeit, wäscht es aus und trocknet es. Die Intensität der Farbe lässt auf die Güte des Orleans schliefsen.

Der Orlean gehört seiner chemischen Natur nach zu den harzig fettigen Substanzen; er löst sich kaum in kaltem Wasser, welches sich davon schwach hellgelb färbt; in kochendem Wasser vertheilt er sich vollständig, ohne eigentliche Lösung, zu einer trüben gelblichrothen Flüssigkeit von widrigem Geruch und Geschmack, die sich lange hält ohne in Gährung überzugehen.

In Weingeist löst der Orlean sich gröfstentheils, und giebt eine weinrothe oder dunkelrothe, etwas gelbliche Lösung; er löst sich ebenso

in Aether; die Lösungen reagiren schwach sauer. Terpentinöl und andere flüchtige Oele, so wie die fetten Oele lösen den Orlean zum Theil mit goldgelber Farbe.

Die fixen reinen und kohlensauren Alkalien lösen den Farbstoff des Orleans leicht zu einer klaren, lebhaft gefärbten, röthlich gelben Flüssigkeit, aus welcher Säuren den Farbstoff fällen. Ammoniak löst den Farbstoff weniger leicht, die Lösung ist heller. Alaun fällt die alkalische Lösung des Orleans dunkelziegelroth, Eisenvitriol: morgenroth; Kupfervitriol: gelblichbraun; Mangansalze: hellziegelroth; Zinnchlorür: morgenroth; essigsaures Blei: hellziegelroth.

Wird Orlean mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig gemengt, so geht die Farbe aus der gelben in die rothe, und zuletzt in Indigblau über; diese Reaction unterscheidet den Orlean von anderen gelben Pflanzenfarbstoffen. Salzsäure macht die Farbe des Orleans zuerst kirschroth, dann blutroth, zuletzt ziegelroth. Chlor entfärbt die alkoholische Lösung des Orleans schnell. Durch Einwirkung des directen Sonnenlichtes verändert sich die Orleanfarbe noch leichter als durch Chlor. Salpetersäure färbt den Orlean zuerst grün, dann gelb; beim Erhitzen findet eine vollständige Zerstörung statt; für sich erhitzt, wird der Orlean weich und entzündet sich bei höherer Temperatur.

Die Farbstoffe des Orleans sind noch nicht genau untersucht; Chevreul hatte angegeben, dass darin zwei Farbstoffe enthalten seyen, ein gelber in Wasser und Weingeist löslicher, das Orellin, und ein rother Farbstoff, das Bixin, welcher sich kaum in Wasser, aber leicht in Weingeist oder Aether löst. Eine Untersuchung von John giebt als Bestandtheile des Orleans an:

28,0 harzigen Farbstoff,
20,0 extractiven Farbstoff,
32,0 Pflanzenschleim und Extractivstoffe, Säuren etc.,
20,0 Holzfaser.

Nach der Angabe von Preisser ist der rothe Farbstoff ein stickstoffhaltiger Stoff, das Bixeïn (siehe Bixin im Supplement S. 558), wie weit diese Angabe richtig ist, weifs man nicht.

Nach einer neueren Untersuchung von Kerndt[1]) sind die Farbstoffe der Spargelbeeren und des Orleans nicht identisch, haben jedoch grofse Aehnlichkeit, indem der gelbe Farbstoff des Orleans, das Orellin, dem gelben Farbstoff der Spargelbeeren, dem Chrysoidin, und der rothe Farbstoff des Orleans, das Bixin, dem rothen Farbstoff in den Spargelbeeren, dem Eoïdin, analog ist. Das Bixin ist, nach Kerndt, $C_{16}H_{13}O_2$; das Eoïdin ist nach seinen Angaben $C_{24}H_{22}O_3$, was nahe das $1^1/_2$fache der Formel des Bixin ist $= C_{16}H_{13}O_2 \times 1^1/_2 = C_{24}H_{19^1/_2}O_3$; bei der Schwierigkeit, solche Substanzen wie diese Farbstoffe, die amorph sind und keine bestimmten Verbindungen geben, rein zu erhalten, ist die Differenz in den Analysen der beiden Farbstoffe nicht grofs genug, um als Beweis ihrer Verschiedenheit dienen zu können.

Um die Unreinigkeiten des Orleans und auch den gelben Farbstoff zu entfernen, wird der Orlean mit Wasser wiederholt in einem hohen Cylinderglase aufgerührt, wobei sich die reinen Flocken der Farbstoffe langsamer absetzen; sobald sie sich vollständig zu Boden gesetzt haben,

[1]) Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae, Lipsiae 1849. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1849, S. 457.

wird der Absatz mit Wasser abgewaschen, so lange dieses sich noch gelb färbt, und dann getrocknet. Bleibt der feuchte Niederschlag längere Zeit mit der Luft in Berührung, so färbt sich das Wasser bei neuem Aufguss wieder gelb, indem möglicherweise, nach Kerndt, der gelbe Farbstoff hier durch Oxydation des rothen Farbstoffs sich von Neuem bildet. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einem Kolben mit Weingeist ausgekocht, und die erhaltene weinrothe Lösung im Wasserbade abgedampft, der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung abgegossen und abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand wird von Neuem in wenig Weingeist gelöst, und diese Lösung einer starken Winterkälte ausgesetzt, wobei sich die Unreinigkeiten absetzen sollen. Die weingeistige Lösung wird dann mit Essigsäure gefällt, und der entstandene weiche Niederschlag bei gelinder Wärme ausgetrocknet.

Das Bixin ist eine rothe amorphe Masse, löslich in Weingeist und Aether, es zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Eoïdin, ist aber schwerer schmelzbar und leichter löslich in Weingeist oder Aether. Durch Schwefelsäure wird es blau gefärbt, in Kalilauge löst es sich, bei längerem Stehen dieser Lösung wird es zersetzt, indem sich verschiedenartige neue Producte bilden. Das Bixin bildet mit den Basen keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung.

Der Orlean dient hauptsächlich zum Holzfärben, zum Färben von Firnissen (Goldfirniss), von Oelen und Fetten, namentlich zum Färben der Butter und des Käses (Käse von Chester), so wie von Confitüren und dergl. Man braucht den Orlean auch für Wasser- und Oelfarben, die Farbe ist aber wenig dauerhaft. Die Caraiben brauchen den Orlean theils als Schminke, theils als Schutzmittel für die Haut gegen den Stich von Insecten.

Beim Färben von Geweben wendet man den Orlean wenig an, hauptsächlich für Seide, zuweilen auch für Baumwolle und Leinen, selten für Wolle. Die Farbe verbindet sich freilich ohne Beize mit den genannten Gewebsfasern, sie widersteht aber nicht der Einwirkung des Lichtes; sie hält sich jedoch ziemlich gut beim Behandeln mit Seife oder mit Säuren, und sie wird von Chlor bei weitem nicht so leicht verändert wie manche andere Pflanzenfarben, z. B. Krapp.

Man färbt mit Orlean röthlichgelbe Farbentöne. Auf Seide ist die Farbe lebhaft und glänzend. Man nimmt zum Orangegelb gewöhnlich eine alkalische Abkochung des Orleans, färbt die Stoffe in dem 30° bis 40° warmen Bad. Soll die Farbe mehr in's Röthliche gehen, so bringt man die Seide nach dem Färben noch in ein saures Bad von Weinessig, Citronensäure oder Alaun. Zuweilen dient die Orleanfarbe auch als Grundirung zum Nüanciren oder Beleben anderer Farben, für Saflor, Fernambuk, Cochenille u. s. w.

Die Orleanfarbe muss immer im Schatten getrocknet werden.

Für Thierwolle wird der Orlean nicht verwendet, weil die Farbe zu unbeständig ist; man wendet ihn dagegen zuweilen zum Färben von Federn, Haaren u. s. w. zu Putzartikeln an.

Baumwolle und Leinen wird auch in alkalischer Orleanlösung, gewöhnlich durch Kochen darin, orangegelb gefärbt; wird die gefärbte Waare darauf in ein säuerliches Bad von Alaun oder Weinstein gebracht, so wird die Farbe mehr röthlich. Auch ein Zinnsalzbad macht die Farbe lebhafter und etwas dauerhafter.

Bisweilen wird die Baumwolle zuerst in Alaunlösung gebeizt, und dann in siedender alkalischer Lösung von Orlean ausgefärbt.

Auch Papier, Tapeten namentlich, werden mit Orlean gefärbt.

In der Türkischrothfärberei wird zuweilen in dem geschlossenen Avivirkessel etwas Orlean zugesetzt, wodurch die Farbe von Roth bis zu Hochscharlach modificirt wird.

In der Kattundruckerei wird Orlean für Farbennüancen von Chamois bis zu Hochorange gebraucht, indem mit Stärke oder Gummi verdickte alkalische Lösungen von Orlean mit den verschiedensten Zusätzen verwendet werden. *Fe.*

Orleangelb, Orellin, der in Wasser lösliche Bestandtheil des Orlean. (s. d. A.)

Orleanroth, Bixin von Kerndt, der in Weingeist und Aether lösliche Bestandtheil des Orlean (s. d. A.). *Fe.*

Orseille[1]) (Italienisch *Oricello*, Spanisch *Orchilla*, *Orchella*, im Englischen *Archyl*, oder *Archil*). Mit diesem Namen bezeichnet man einen bald mehr röthlichen, bald mehr violetten Teig, der zum Färben gebraucht, und aus verschiedenen Flechten unter Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak bei passender Temperatur erhalten wird; aber auch die Flechten, aus welchen dieser Teig bereitet wird, werden Orseille oder Färberflechte, Färbermoos genannt, und der Teig wohl *orseille en pâte.* Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten, um ein sehr schönes Purpur auf Wolle zu färben. Seit Jahrhunderten sind auch in Schottland, Irland, in Schweden u. s. w. Flechten zum Rothfärben angewendet. Die Kunst, die Farbe aus den Flechten darzustellen, kam erst im Anfang des 14ten Jahrhunderts wieder auf durch einen Florentiner aus deutschem Geschlecht Ferro oder Frederigo (nach Bancroft), der die Fabrikation in der Levante gelernt, und sie dann in Italien eingeführt haben soll, wozu die Flechten von dem griechischen Archipel bezogen, und auch an den Küsten des Mittelmeeres gesammelt wurden. Erst später verbreitete sich die Fabrikation in die übrigen Länder Europas, indem man die dazu nöthigen Flechten an verschiedenen Orten fand. Jetzt werden die Flechten zur Fabrikation der Orseille von sehr verschiedenen Gegenden bezogen. Man findet sie in der Auvergne und in den Pyrenäen (*parelle*), in grösserer Menge und von besserer Qualität auf Corsika, in Sardinien, auf den Azoren, auf den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges, welche letztere beiden Sorten besonders reich an Farbstoff sind, und hauptsächlich über Lissabon bezogen werden. In neuester Zeit werden auch vorzügliche Flechten vom Cap der guten Hoffnung, von der portugiesischen Niederlassung auf Angola und Madagascar (Angolaflechte), und von der Westküste Süd-Amerikas von Lima und Valparaiso bezogen; geringe Sorten solcher Flechten finden sich im Rhön- und Vogelsgebirge. Als die reichsten Sorten wurden früher die Flechten von den Canarischen Inseln und den Inseln des grünen Vorgebirges geschätzt, jetzt namentlich die Angolaflechte und die südamerikanischen Sorten.

[1]) Cudbear oder Cutbear ist gleichbedeutend mit Persio, nicht mit Orseille, wie fälschlicher Weise zuweilen angeführt wird (s. Persio).

In der botanischen Bezeichnung der Flechten herrscht eine grofse Verwirrung, namentlich durch die vielen Synonyme, überdies wird eine grofse Anzahl verschiedener Flechten angewendet, es werden zuweilen gegen 200 verschiedene Arten aufgeführt; sie gehören der Linnéischen Classe der *Lichenes* an; als allgemein angewendet werden angeführt, *Lichen tartareus*, *L. deustus*, *L. parella; Variolaria orcina, V. aspergilla*, *V. dealbata. Roccella tinctoria*, in sehr verschiedenen Varietäten, kommt namentlich vom Cap der guten Hoffnung und von der Westküste Süd-Amerikas (nach Dr. Scouler); die Angolaflechte, welche auf Bäumen wächst, wie es die anhängenden Rindenstücke beweisen, während die meisten übrigen Flechten an Felsen wachsen, ist nach Schunck auch eine *Roccella tinctoria*, *var. fuciformis;* nach Scouler ist diese Flechte die *R. Montagnei* Betenger. Diese Flechte ist die reichhaltigste.

Die Flechten sind immer mit Stein, Erde, Holz u. s. w. gemengt, sie enthalten die Farbe nicht fertig gebildet, sondern diese bildet sich erst aus ungefärbten darin enthaltenen Stoffen, sogenannten Chromogenen, unter Einfluss von Luft, Ammoniak und Wasser. Die Menge des Chromogens ist in verschiedenen Flechten nach Art, Standort, vielleicht nach Zeit des Einsammelns sehr wechselnd; wiederholtes Feuchtwerden, namentlich mit Seewasser, soll den Gehalt verringern.

Die Fabrikation der Orseillefarbe, die Ueberführung der ungefärbten Stoffe in schön gefärbte, ist, obgleich alt, doch noch immer eine sehr empirische, und die Einzelheiten des Verfahrens werden von den Fabrikanten sehr geheim gehalten. Vor 40 Jahren schrieb Cocq in Paris zuerst über diese Fabrikation, und führte das wenige allgemein Bekannte darüber an; heute weifs man von dem Technischen wie von dem Theoretischen der Fabrikation wenig mehr als damals. Es ist keine Frage, dass eine genauere wissenschaftliche Untersuchung des Gegenstandes für die Theorie wie für die Praxis von Wichtigkeit wäre, dass es dadurch vielleicht möglich würde, schneller und sicherer zu fabriciren als jetzt; die Untersuchung des Gegenstandes ist schwierig, weil man es mit einem Gemenge verschiedener meistens sehr leicht veränderlicher Substanzen zu thun hat.

Was man über das Technische der Fabrikation weifs, ist Folgendes:

Nach dem ältern Verfahren wird die geschnittene und durch Sieben oder durch Abwaschen von Staub, Sand, Erde u. dgl. gereinigte Flechte für sich, oder nachdem sie mit Wasser unter Mühlsteinen gemahlen ist, in grofse hölzerne Kästen gebracht; diese Kästen sind von verschiedener Gröfse etwa 2 Meter lang, 0,8 Meter tief, oben 0,6 bis 0,7, am Boden 0,4 Meter weit. In einem solchen Kasten, der mit einem gut schliefsenden Deckel versehen ist, werden 100 Kilogr. Flechte mit etwa 1 20 Kilogr. Urin übergossen; es wird oft umgerührt; nach einigen Tagen wird Kalk (5 Kilogr.), Arsenik ($^1/_8$ Kilogr) und Alaun ($^1/_8$ Kilogr.) vorsichtig zugemischt. Sobald die Einwirkung lebhafter wird, muss oft, selbst alle $^1/_2$ Stunde oder Stunde, umgerührt werden. Nach einigen Tagen wird noch etwas Kalk zugesetzt, wieder gerührt, worauf denn die Masse 4 bis 6 Wochen stehen bleibt; es muss jedoch alle 6 oder 12 Stunden umgerührt werden, um den Teig mit der Luft in Berührung zu bringen.

Statt Urin mit Kalk kann man flüssiges verdünntes Ammoniak verwenden, welches man entweder durch Destillation von Urin mit Kalk

erhält, oder aus dem Steinkohlengas-Wasser. Wenn man früher ausschliefslich Urin zur Orseillefabrikation anwendete, so war der Hauptgrund zunächst der geringere Preis. Denn es ist unzweifelhaft, dass der Urin wegen des beim Faulen sich bildenden Ammoniaks verwendet, und dass der Kalk zur Entwickelung des Ammoniaks zugesetzt wird; der hierbei im Ueberschuss zugesetzte Kalk mag die Anziehung und Umwandlung der Flechtensäure (Lecanorsäure, Orsellsäure u. s. w.) in Orcin und dadurch die Farbbildung beschleunigen, doch kann er unter Umständen auch wohl schädlich wirken. Ob die weiteren Bestandtheile des Urins, ob namentlich die darin enthaltenen fermentartigen Stoffe, Schleim u. dgl., und die unorganischen Salze vortheilhaft einwirken, ist zweifelhaft; dass die Fermente durch eigentliche Fäulniss, oder durch weitergehende Zersetzung leicht einen Theil des gebildeten Farbstoffs wieder zerstören können, ist wenigstens sehr möglich, und der Zusatz, bei der älteren Fabrikationsmethode, von Alaun, Arsenik, Zinnsalz u. s. w., und selbst Quecksilberoxyd, soll wohl nur der Fäulniss entgegenwirken. Alaun und Zinnsalz haben aber den Nachtheil, dass sie einen Theil des Farbstoffs selbst binden, und daher die Farbe geringhaltiger machen.

In neuerer Zeit wird die gemahlene Flechte in Kästen, wie die erwähnten, mit Ammoniak befeuchtet und bleibt damit unter Umrühren von 12 zu 12 Stunden 3 bis 4 Wochen in Berührung, bis der Farbstoff hinlänglich sich gebildet hat. Die Details der Fabrikation, die Mengenverhältnisse der Gemengtheile, die sonstigen Zusätze, die Temperatur, bei welcher die Operation vorgenommen wird, werden von den Fabrikanten als Geheimniss behandelt. Nach englischen Angaben wird 1 Theil gemahlene Flechte mit 5 Theilen flüssigem Ammoniak (von 0,97 specif. Gewicht, übergossen, die Masse bleibt damit unter öfterem Umrühren in bedeckten Gefässen an einem mäfsig warmen Ort 3 bis 4 Wochen in Berührung. Zuweilen soll noch Kalk zugesetzt werden, welcher Zusatz vielleicht die Umwandlung der Flechtensäuren in Orcin, und daher die Bildung des Farbstoffs erleichtert und begünstigt.

Dass die Nebenumstände, Mengenverhältnisse, Zusätze, namentlich die Temperatur des Locales von wesentlichem Einfluss auf die Bildung des Farbstoffs sind, kann nicht bezweifelt werden, jedoch influiren auf den Process der Farbstoffbildung wahrscheinlich noch manche nicht gehörig erkannte Umstände, so dass der Fabrikant den Erfolg nicht in seiner Gewalt hat, sondern unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Producte erhält. Ueberhaupt bedarf diese Fabrikation noch sehr der genaueren Erforschung, um ihr eine feste wissenschaftliche Base geben zu können, denn der bisherige Betrieb ist rein empirisch, er ist im Wesentlichen wohl derselbe, wie er seit Jahrhunderten betrieben ist, mit der einzigen Veränderung, dass statt des Urins Ammoniak genommen wird, seitdem es wohlfeil genug ist; einzelne Fabrikanten behaupten freilich, dass sie für manche Nüancen den Urin nicht entbehren können, eine Behauptung, die aber um so mehr bewiesen werden muss, da nach anderen Angaben mit reinem Ammoniak die schönsten Farben erhalten werden.

In neuerer Zeit sind hinsichtlich dieser Fabrikation zwei Vorschläge gemacht; Robinson schlägt vor, den Teig von Flechten mit Ammoniak wiederholt durch einen Cylinder zu treiben, dessen Boden

durchlöchert ist, um die Masse auf diese Weise mit der Luft in die innigste Berührung zu bringen[1]).

Chaudois[2]) will zuerst die Pflanzen mit Wasser ausziehen, und dann dieses Extract mit Ammoniak oder Urin wie gewöhnlich behandeln. Beide Vorschläge bedürfen wohl erst der praktischen Prüfung, ehe man sie unbedingt als Verbesserungen bezeichnen kann.

Der Teig, wie er in den Standen durch die Behandlung der Flechten mit Ammoniak entsteht, ist die fertige Orseille, *orseille en pâte*, von der man in Frankreich zuweilen zwei Hauptsorten, *orseille de mèr* (*ors. des îles*, *ors. des canaries*, *ors. des herbes*) — und *orseille de terre* (*ors. de Lyon*, *ors. d'Auvergne*) unterscheidet, die erste reichere Farbe soll hauptsächlich aus *Roccella tinctoria* dargestellt werden, die zweite aus inländischen Flechten, *Variolaria orcina* u. a.

Die Orseille ist verschieden reich an Farbstoff, je nach den verwendeten Flechten und der Art der Behandlung, sie enthält aufserdem auch die unlöslichen Bestandtheile der Flechten, Holzfaser, Salze u. dgl. Man kann diese unlöslichen Bestandtheile dadurch trennen, dass man den Teig mit Wasser auszieht, wobei die Farbstoffe sich lösen, und dass man die Lösung bei niedriger Temperatur, am besten in einem Vacuumapparat, wie er in den Zuckersiedereien im Gebrauch ist, bis zur Syrupsconsistenz eindampft; dieses Extract wird als Orseille-Extract, Orseillecarmin, bezeichnet; 2 Pfund Orseille giebt etwa 1 Pfund Extract.

Orseille ist ein Gemenge verschiedener Farbstoffe, vielleicht verschieden nach den zur Bereitung verwendeten Flechten, und verschieden nach der Behandlung, namentlich auch verschieden nach dem Stadium der Umsetzung; denn in der Masse findet offenbar eine fortschreitende Umänderung statt; es ist Thatsache, dass die Orseille im ersten Jahre reicher an Farbstoff wird, nach 2 oder 3 Jahren aber bedeutend abnimmt.

Kane hat die Orseille in der Art untersucht, dass er sie, mit wenig Salzsäure angesäuert, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, dann die trockene Masse mit Weingeist extrahirt, bis dieser sich kaum noch färbt; der hierbei bleibende in Alkohol unlösliche Rückstand enthält neben Holzfaser und anderen unlöslichen Substanzen eine gefärbte Substanz, das Azoerythrin.

Die alkoholische Lösung abgedampft, mit wenig Wasser behandelt, und dann getrocknet und mit Aether ausgezogen, hinterlässt Orceïn, während in dem Aether Erythroleïnsäure mit etwas Erythroleïn sich löst. Diese Substanzen sind noch nicht in der Reinheit erhalten, um über ihre Zusammensetzung und Entstehung mit Sicherheit urtheilen zu können. Kane giebt darüber Folgendes an:

Wird die mit Salzsäure angesäuerte und wieder getrocknete Orseille mit Alkohol wiederholt ausgezogen, der Rückstand sodann mehrere Mal mit Wasser ausgekocht, so färbt sich das Wasser bei der ersten Abkochung noch etwas roth von wenig Orceïn, die späteren Abkochungen sind gelb, und beim Verdampfen derselben bleibt eine gelbe, nicht näher untersuchte Substanz. Der in Alkohol und in Wasser unlösliche Rückstand enthält Holzfaser, erdige Substanzen, und ein rothes

[1]) Polytechn. Journ. von Dingler CXVI, S. 248.

[2]) Pharm. Centralbl. 1830, S. 42.

Pigment, welches in verdünnter Kalilauge gelöst wird; die so erhaltene weinrothe Lösung wird mit Säure neutralisirt, und die klar bleibende Flüssigkeit eingedampft; aus dem trockenen Rückstand löst Wasser das Kalisalz auf, während das rothe Pigment, das Azoerythrin von Kane, zurückbleibt. Die Menge desselben ist nur gering.

Die Zusammensetzung des Azoerythrin ist, nach Kane, $C_{22}H_{19}NO_{22}$; nach den von ihm bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten berechnet sich noch besser die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ [1]. Die Entstehung des Azoerythrins aus Erythrinsäure, $HO.C_{20}H_{10}O_9$ [2], erklärt sich dann durch Aufnahme der Bestandtheile des Ammoniaks des Wassers und der Luft:

$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_{10}}_{\text{Erythrinsäure}} + NH_3 + 3HO + 7O = \underbrace{C_{20}H_{17}NO_{20}}_{\text{Azoerythrin.}}$$

Entsteht das Azoerythrin aus dem Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$) [3], so ist seine Bildung analog wie aus Erythrinsäure, denn das Pikroerythrin unterscheidet sich von dieser Säure nur dadurch, dass es noch die Elemente von 2 Aeq. Wasser enthält.

Das Azoerythrin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, es löst sich mit weinrother Farbe in alkalischen Flüssigkeiten; ist die Lösung blau oder violett, so enthält sie Azolitmin (s. Lackmus). Die alkalische Lösung wird nicht durch Säure gefällt, nach dem Abdampfen bleibt das Azoerythrin als in Wasser unlöslich wieder zurück.

Wird die alkalische Lösung des Azoerythrin mit Säure nahezu neutralisirt, so entstehen auf Zusatz von Metallsalzen bräunlichrothe Niederschläge; Bleiessig giebt einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung $3PbO.C_{20}H_{17}NO_{20}$ ist.

Die alkoholische Lösung der Orseille giebt beim Abdampfen eine carmoisinrothe Masse, diese wird zuerst mit wenig Wasser ausgezogen, um etwas Salmiak zu entfernen; der getrocknete Rückstand wird mit Aether behandelt, wobei dann das Orceïn zurückbleibt (s. d. A. Orceïn).

Die rothe ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine halbflüssige ölige Masse, aus der sich bei längerem Stehen noch etwas Orceïn zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird dann in möglichst wenig Aether gelöst, die Lösung abgegossen, und zuletzt bei 100° getrocknet. Es bleibt dann die Erythroleinsäure als eine carmoisinrothe, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige ölige Substanz zurück.

Die Erythroleinsäure ist, nach Kane, $C_{26}H_{22}O_8$; seine Resultate (63,8 Kohlenstoff; 9,3 Wasserstoff), umgerechnet nach C = 75 und H = 12,5, passen zu der Formel $C_{16}H_{14}O_5$ (64,0 Kohlenstoff und 9,3 Wasserstoff). Diese Säure enthält einen sauerstoffärmeren Körper, Erythrolein nach Kane, beigemengt, welcher nach der Analyse von Liebig $C_{16}H_{14}O_4$ ist.

[1]) Kane fand (C = 75, H = 12,5) 38,3 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff, und auf 1 Aeq. Stickstoff 20 bis 21,8 Aeq. Kohlenstoff; die Formel $C_{20}H_{17}NO_{20}$ verlangt 38,6 Kohlenstoff und 5,4 Wasserstoff.

[2]) Die Formel von Stenhouse für Erythrinsäure; ich habe dieselbe Zusammensetzung für eine Flechtensäure gefunden aus einer nicht näher bestimmten Flechte, die zur Orseillefabrikation dient.

[3]) Schunck fand in Pikroerythrin 52,5 Kohlenstoff und 6,0 Wasserstoff. Nach der Formel $C_{20}H_{13}O_{12}$ berechnet sich 52,4 Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff. Erythrinsäure ($C_{20}H_{11}O_{10}$) + Wasser (= 2HO) = Pikroerythrin ($C_{20}H_{13}O_{12}$).

Die Erythroleinsäure giebt auf Papier Fettflecken, sie ist fast unlöslich in Wasser, welches sich dadurch aber doch schwach färbt; sie ist löslich in Alkohol und Aether, nicht löslich in Terpentinöl. Alkalien lösen die Erythroleinsäure mit rother Farbe, die Säuren fällen sie wieder aus der Lösung; die alkalischen Lösungen geben auf Zusatz von Metallsalzen rothe Niederschläge. Das Bleisalz ist vielleicht $2PbO.3(C_{16}H_{14}O_5)$.

Es ist nun nicht mit Gewissheit nachzuweisen, ob die genannten Körper alle Bestandtheile der Orseille sind, oder ob sich auch noch andere darin finden. Allem nach erscheint das Orceïn als der Hauptbestandtheil der Orseille; es ist erwähnt, dass das Orceïn aus ungefärbten Flechtensubstanzen, wie aus Orcin, durch Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak entstehe. Ob aber nur Orceïn entsteht, oder ob es noch mehrere analoge Farbstoffe giebt, vielleicht verschiedene Oxyde desselben Radicals, wie das Alpha- und Beta-Orceïn von Kane, oder ob alle Flechtensäuren überhaupt bei ihrer Umwandlung nur Orceïn bilden, oder verschiedenartige Farbstoffe; darüber zu entscheiden, sind die wenigen bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht geeignet.

Die Orseille ist ein bläulicher oder röthlicher, mehr oder weniger zäher, nicht homogener, Teig, in welchem sich die Flechtenreste eingemengt zeigen. Auf eine Glasplatte gerieben, erscheint die Farbe bei durchfallendem Licht um so intensiver, je reicher der Teig an Farbstoff ist. Die Farbe erscheint bald mehr violett, bald mehr röthlich; durch Zusatz von Alaun ($^1/_{100}$) oder wenig salpetersaurem Zinnoxydul wird sie mehr roth; auf Zusatz von Pottasche mehr blau. In dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, wird die Farbe mehr roth oder braun. Die kochende Lösung der Orseille ist dunkel-carmoisinroth, in's Violette ziehend, der Alkohol giebt damit eine rothe Lösung. Die Lösung der Orseille wird durch Zusatz von Säure mehr roth, durch Zusatz von Alkali violett; durch Zusatz von Kochsalz wird die Lösung hellroth, durch Salmiak rubinroth. Die wässerige Lösung wird durch Alaun gefällt, es bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, während das Filtrat davon gelblich roth bleibt. Zinnsalz bringt einen rothen Niederschlag hervor, die Flüssigkeit bleibt aber auch noch roth. Die Fällung mit schwefelsaurem Eisenoxydul ist dunkelroth, mit Kupfervitriol braunroth.

Die Orseille wird hauptsächlich in der Färberei verwendet, das Orseilleextract mehr zu Druckfarben. Die Farbe lässt sich ohne Beize anwenden; sie wird zum Färben von Wolle und Seide verwendet, und färbt diese Amaranth-, Granat- bis Carmoisinroth; auf Baumwolle sie zu befestigen ist noch nicht gelungen.

Die Orseillefarbe ist nie echt, sie leidet schon am Sonnenlichte, aber die Farben haben Glanz, sind feurig und lebhaft; wegen ihres geringeren Preises wird sie öfters als Grund gebraucht, um andere Farbstoffe zu ersparen, so als Grund für Tücher, die mit Indigo oder Cochenille oder mit Rothholz, wie für Tücher, die mit Krapp rosenroth gefärbt werden sollen, im letzteren Fall weil Krapp allein ein mehr gelbliches Roth giebt; mit Curcuma oder Indigo giebt Orseille verschiedene Modefarben. Sie wird besonders für leichtere Wollenstoffe verwendet. Ohne Beize auf Wolle färbt sie diese roth; bei Zusatz von Soda oder Pottasche mehr Violett. Mit Weinstein und Alaun wird die Farbe mehr roth; mit Weinstein allein ist die Farbe dunkler und fester.

Die Fabrikation von Orseille ist namentlich in Frankreich von grofser Bedeutung; sie ward früher in der Auvergne und Lyon, jetzt wird sie besonders in Paris betrieben; der Werth der jährlich in Frankreich producirten Orseille wird auf $1^1/_4$ Millionen Franken angegeben. In England wird in London, in Leeds u. a. a. O. diese Farbe fabricirt, in Deutschland wird die Fabrikation erst seit kürzerer Zeit betrieben, und ist noch nicht sehr ausgedehnt. *Fe.*

Orseilleroth s. Orcein.

Orsellesinsäure ist synonym mit

Orsellinsäure, einem Product, welches aus den Orsellsäuren (s. d. A.) durch Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. *Fe.*

Orsellsäuren (Orseillesäuren) [1]) nennt Stenhouse einige, 1848 von ihm entdeckte Säuren, welche sich in verschiedenen Varietäten der *Roccella tinctoria* finden, und der Erythrinsäure und der Evernsäure verwandt sind. Er unterscheidet zwei Säuren, die Alpha- und die Beta-Orsellsäure, welche, nach Schunck, identisch mit einander, und nach ihm wahrscheinlich gepaarte, Lecanorsäure enthaltende Säuren sind.

Alpha-Orsellsäure

ist von Stenhouse in einer Varietät der *Roccella tinctoria* gefunden, welche von der Westküste Südamerikas kommt, und vielleicht aus der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso stammt; es sind 6 bis 8 Zoll lange Flechten, mit zum Theil federkielstarken Verzweigungen.

Stenhouse fand in der Säure im Mittel 60,5 Kohlenstoff und 5,0 Wasserstoff, er giebt ihr die Formel $HO . C_{32} H_{15} O_{13}$; Strecker hält die Formel $HO . C_{32} H_{13} O_{13}$, welche mit Stenhouse's Analysen recht gut stimmt, für die richtige; nach Schunck ist die Zusammensetzung $C_{34} H_{18} O_{14}$, nach welcher Formel die Orsellsäure eine gepaarte Säure wäre, bestehend aus Lecanorsäure und Orcin-Wasser, welche unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser in die angegebenen Producte zerfallen könnte:

$$\underbrace{C_{34} H_{18} O_{14}}_{\text{Orsellsäure (nach Schunck)}} + HO = \underbrace{C_{18} H_8 O_8}_{\text{Lecanorsäure (nach Schunck)}} + \underbrace{C_{16} H_{11} O_7}_{\text{Orcin (nach Schunck)}}.$$

Die Formel $C_{32} H_{14} O_{14}$ von Strecker lässt sich wohl am besten mit den Untersuchungen der Säure, so weit solche bekannt sind, in Zusammenhang bringen.

Zur Darstellung der Säure wird die zerschnittene Flechte einige Stunden mit einer grofsen Menge Wasser macerirt, dem man dann etwas gelöschten Kalk zusetzt, gut umrührt, und alsdann absetzen lässt. Die klare, schwach gelbliche Flüssigkeit wird abgegossen, der Rück-

[1]) Literatur: Stenhouse, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 57; Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848 S. 750. Strecker, Annal. der Chem. und Pharm. LXVIII, S. 108. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 763. Schunck, Philosoph. Magaz. XXXIII, S. 249; Journ. für prakt. Chem. XLVI, S. 18. Jahresbericht von Liebig und Kopp 1848, S. 764.

stand wieder mit Wasser übergossen, und nach viertelstündigem Stehen ausgepresst. Bei zu langem Stehen mit Kalk färbt sich die Flüssigkeit braun durch Oxydation der krystallisirbaren Substanz. Die Kalkauszüge werden mit Salzsäure versetzt, es entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der ausgewaschen und auf einer Gypsplatte getrocknet wird, worauf man ihn in heifsem Weingeist löst (ohne die Flüssigkeit aber zu kochen), aus welcher Lösung beim Erkalten die Säure sich in weifsen sternförmig vereinigten Nadeln abscheidet.

Auch durch Auskochen der Flechten mit viel Wasser und Reinigen der erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in Weingeist lässt sich die Orsellsäure ausziehen, aber nicht so rein und nicht ohne bedeutenden Verlust, weil ein Theil der Substanz durch die wiederholte Behandlung zerstört wird.

Nach den Beobachtungen von Stenhouse ist die Methode, die Flechte mit Kalk zu extrahiren, die vortheilhaftere, und er ist der Meinung, dass dieses Verfahren, die Chromogene aus den Flechten zu isoliren, sich auch im Grofsen anwenden liefse, um dann statt der Flechte die färbenden Substanzen zu verschicken; da selbst reichere Flechten doch nur gegen 12 Proc. dieser Substanzen, arme Flechten, wie die *Lecanora tartarea* von Giefsen kaum 2 Proc. davon enthalten, so wäre allerdings bedeutend am Transport gespart.

Die Alpha-Orsellsäure ist beinahe unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich in kleinen prismatischen Krystallen abscheidet; sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, besonders leicht in der Siedhitze. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, beim anhaltenden Kochen der Lösung bildet sich Orsellinsäure-Aether (s. diesen). Beim Erhitzen verbrennt die Säure mit gelblicher Flamme; der trockenen Destillation unterworfen, giebt sie Orcin und ein empyreumatisches Oel.

Die Orsellsäure löst sich leicht in wässerigen Alkalien, in Kalk- und Barytwasser, die Lösung zersetzt sich langsam, es entsteht zuerst Orsellinsäure, und aus dieser später Orcin.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellsäure wird beim Stehen an der Luft prächtig roth, später purpurfarben.

Eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, mit einer alkalischen oder weingeistigen Lösung von Orsellsäure zusammengebracht, giebt eine tief rothe Färbung; diese Farbe zeigt sich auch sogleich, wenn man die Chlorkalklösung zu der ausgewaschenen und salzsäurefreien gallertartigen Orsellsäure setzt. Die rothe Farbe geht aber fast augenblicklich in Gelb und Braun über, und verschwindet bei einem Ueberschuss von Chlorkalk ganz. Das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Orsellsäure ist zuletzt eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie. Stenhouse glaubt, das Verhalten des Chlorkalks gegen die Flechtensäuren liefse sich benutzen, um annähernd den relativen Gehalt verschiedener Flechten an färbenden Bestandtheilen zu bestimmen, dadurch dass zu dem mit Kalkmilch bereiteten Flechtenauszug von einer titrirten Chlorkalklösung zugesetzt wird, so lange ein neuer Zusatz noch eine rothe Färbung hervorbringt.

Die Alpha-Orsellsäure neutralisirt die Alkalien und alkalischen Erden, welche 1 Aeq. Hydratwasser der Säure ersetzen; die Salze sind daher nach Stenhouse $MO . C_{32} H_{15} O_{13}$, nach Strecker

$MO . C_{32}H_{13}O_{13}$. Sie sind löslich und krystallisirbar; die Lösung von neutralem orsellsauren Ammoniak wird nicht durch neutrales essigsaures Blei, aber durch basisch-essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Silberniederschlag zersetzt sich jedoch schnell.

Alpha-orsellsaurer Baryt: $BaO . C_{32}H_{13}O_{13}$. Die Orsellsäure wird in der Kälte in wenig überschüssigem Barytwasser gelöst, der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure gefällt, wobei kohlensaurer und orsellsaurer Baryt gemengt niederfallen; der Niederschlag wird mit heifsem Alkohol behandelt und die Lösung abfiltrirt; beim Erkalten krystallisirt der orsellsaure Baryt in kleinen sternförmigen Krystallen. Wird orsellsaurer Baryt mit Wasser gekocht, bis sich alles gelöst, so bildet sich das Barytsalz einer neuen Säure, der

Orsellinsäure.

Alpha-Orsellinsäure. Alpha-Orsellesinsäure (*alpha-orsellesic acid* von Stenhouse). Diese Säure hat die gröfste Aehnlichkeit mit der Erythrelinsäure von Stenhouse und der Lecanorsäure von Schunck, und ist vielleicht mit diesen identisch[1]); sie bildet sich aus der Orsellsäure, und ist von Stenhouse entdeckt; ihre Formel ist nach Stenhouse und nach Strecker $HO . C_{16}H_7O_7$; nach Schunck ist sie $HO . C_{18}H_8O_8$, welche beide Formeln genau derselben Zusammensetzung entsprechen. Werden für Orsellsäure und Orsellinsäure die wahrscheinlichsten Formel von Strecker angenommen, so spaltet sich 1 Aeq. Orsellsäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in 2 Aeq. Orsellinsäure.

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Orsellsäure}} + 2\ HO = 2\ \underbrace{(HO\ .\ C_{16}H_7O_7)}_{\text{Orsellinsäure.}}$$

Stenhouse stellt die Orsellinsäure dar, indem er die rohe aus dem Kalkauszug durch Salzsäure gefällte gallertartige Orsellsäure mit Wasser mischt, vorsichtig mit Kalk oder Baryt neutralisirt, und dann die Masse kurze Zeit, bis sich gerade alles gelöst hat, kocht. Die Lösung enthält nun orsellinsaures Salz; nach Stenhouse entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure, ohne dass kohlensaurer Kalk oder Baryt sich abscheidet, wenn die Basen nicht im Ueberschuss genommen wurden; die Kohlensäurebildung erfolgt hier höchst wahrscheinlich in Folge einer secundären Zersetzung der Orsellinsäure selbst, indem dabei zugleich Orcin entsteht.

Aus der filtrirten Lösung des Kalk- oder Barytsalzes wird durch Zusatz von Salzsäure die Orsellinsäure gallertartig gefällt, dann gewaschen und getrocknet, und durch warmen schwachen Alkohol gelöst und krystallisirt.

Die Alpha-Orsellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, sie schmeckt schwach sauer und bitterlich und röthet Lackmus; die Säure ist viel löslicher in heifsem Wasser als die Alpha-Orsellsäure; sie löst sich leicht in kaltem und heifsem Wasser und in Aether.

Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird die Orsellinsäure zerlegt in Kohlensäure und Orcin, ohne dass sich färbende Substanzen hier-

[1]) (s. Band IV, S. 788.)

bei bilden, so dass auf diesem Wege leicht farbloses Orcin erhalten werden kann:

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure.}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin.}} + 2\ CO_2$$

Noch leichter als die Säure wird das Baryt- und Kalksalz beim Kochen zerlegt (daher bei Umwandlung der Orsellsäure in Orsellinsäure nicht zu lange gekocht werden darf); es bildet sich kohlensaurer Kalk und Orcin, aber zugleich ein rother Farbstoff, der dem Orcin äufserst hartnäckig anhängt.

Die ammoniakalische Lösung der Orsellinsäure färbt sich an der Luft roth, indem sich ein dem Orceïn ähnlicher Farbstoff bildet.

Bei Zusatz von Chlorkalklösung wird die gelöste Orsellinsäure vorübergehend violett, ähnlich wie Orcin, eine Farbe, die verschieden ist von der, welche die Orsellsäure annimmt.

Die Alpha-Orsellinsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze, diese enthalten die wasserfreie Säure $C_{16}H_7O_7$; auch das Baryt- und das Kalksalz ist in Wasser löslich; bei Ueberschuss von Base werden die Salze in der Hitze leicht zersetzt unter Abscheidung von kohlensaurem Salz.

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{16}H_7O_7$. Man erhält diese Verbindung, wenn Orsellsäure 6 bis 7 Stunden mit starkem Weingeist gekocht, und die Lösung dann im Wasserbade abgedampft wird, bis aller Weingeist fort ist; wird zu weit abgedampft, so verwandelt der Aether sich in eine harzartige Masse. Der beim Abdampfen gebliebene Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten des Filtrats scheiden sich Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. Die Orsellsäure nimmt beim Kochen mit Alkohol nicht nur das Aethyloxyd, sondern auch das Wasser desselben auf, um Orsellinsäure zu bilden.

Der orsellinsaure Aether krystallisirt in flachen blättrigen oder nadelförmigen Krystallen. Er zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften, und giebt dieselben Reactionen wie Lecanorsäure- oder Erythrinsäure-Aether; Schunck hält ihn deshalb für identisch mit dem lecanorsaurem Aethyloxyd. Gegen Ammoniak und gegen unterchlorigsauren Kalk verhält es sich wie die freie Säure; mit Kalihydrat vorsichtig erhitzt, bilden sich Alkoholdämpfe und Orcin.

Alpha-Orsellinsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{16}H_7O_7$. Eine weingeistige Lösung von Orsellinsäure wird mit Baryt, aber nicht vollständig, gesättigt, die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen nicht, da die Säure vorherrscht; nach dem Concentriren wird die Flüssigkeit neutralisirt. Das neutrale Salz scheidet sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit in kurzen Prismen ab, aus verdünnteren Lösungen in langen vierseitigen Säulen, welche unter der Luftpumpe getrocknet werden müssen, da sie sich in der Wärme leicht zersetzten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

Beta-Orsellsäure.

Diese Säure ist von Stenhouse 1840 aus einer Varietät der *Roccella tinctoria* dargestellt, welche vom Cap der guten Hoffnung stammt. Die Säure kommt in ihren Eigenschaften mit der Alpha-Orsellsäure überein, und hat auch die gleiche oder nahezu die gleiche Zu-

sammensetzung; Stenhouse fand darin 59,8 Kohlenstoff und 4,99 Wasserstoff; er berechnet danach die Formel $C_{34}H_{17}O_{15}$; Strecker nimmt die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$; Schunck giebt die weniger wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, und hält diese Säure für identisch mit der Alpha-Orsellsäure.

Wird die Flechte (nach dem bei der Alpha-Orsellsäure beschriebenen Verfahren) mit Kalkmilch ausgezogen, und die Lösung mit Salzsäure gefällt, so schlägt sich ein Gemenge von viel Roccellinin, einem nicht deutlich sauren Körper, und wenig Orsellsäure nieder. Durch Kochen mit Wasser wird die letztere gelöst und scheidet sich aus der Lösung in kleinen seidenartigen Krystallen ab; durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist und Behandeln mit Thierkohle werden sie farblos erhalten.

Die Beta-Orsellsäure ist etwas weniger löslich in kochendem Wasser, als die Alpha-Orsellsäure; sonst zeigt sie dieselben Reactionen, namentlich gegen Chlorkalk, so wie beim Kochen mit Baryt oder Kalk, oder wenn die ammoniakalische Lösung der Luft ausgesetzt wird.

Beim längeren Kochen mit Alkohol und Abdampfen der Lösung wird ein Aether erhalten, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Alpha-Orsellinsäure-Aethers und Lecanorsäure-Aethers hat, und auch die Reactionen wie diese Verbindungen zeigt.

Die Beta-Orsellsauren Salze verhalten sich ähnlich, wie die Alpha-Orsellsauren Salze; nur das Barytsalz ist rein dargestellt.

Beta-Orsellsaurer Baryt: $BaO.C_{34}H_{16}O_{15}$. Das Salz wird nach derselben Weise wie das Alpha-Orsellsaure Salz dargestellt, und hat ähnliche Eigenschaften. — Wird das Baryt- oder Kalksalz längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich, indem ein Salz der

Beta-Orsellinsäure sich bildet. Stenhouse stellt diese Säure, die er Beta-Orsellesinsäure nennt, in gleicher Weise dar, wie die Alpha-Orsellesinsäure. Die Säure ist noch nicht genauer untersucht. *Fe.*

Orthit (von ὀρθός, gerade, in Bezug auf die geradlinig strahlige Gestalt der eingewachsenen Krystalle). Ueber die chemische Zusammensetzung dieses Minerals geben uns die folgenden Analysen Aufschluss:

	O				A			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Kieselerde . .	36,25	32,00	36,24	33,60	34,93	32,77	32,70	33,81
Thonerde . . .	14,00	14,80	8,18	12,58	14,26	14,32	14,09	13,04
Eisenoxydul .	11,42	12,44	9,06	13,48	14,90	14,76	15,31	15,65
Ceroxydul . .	17,39	19,44	4,98	4,56	21,43	20,01	20,28	20,50
Yttererde . . .	3,80	3,44	29,81	20,83	1,91	0,35	0,81	1,45
Kalkerde . . .	4,87	7,84	5,48	9,59	10,42	11,18	11,07	9,42
Manganoxydul	1,36	3,40	—	—	0,85	1,12	— [1]	— [3]
Talkerde . . .	—	—	0,61	1,60	0,86	0,50	— } [2]	0,38
Kali	—	—	0,61	0,62	—	0,76	— }	0,67
Wasser	8,70	5,36	4,59	3,34	0,52	2,51	2,56	3,38
	97,79	98,72	99,96	100,00	100,08	98,28	96,82	98,30

[1]) Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.
[2]) Talkerde und Kali wurden nicht bestimmt.
[3]) Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

	(9)	A (10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Kieselerde . . .	32,93	33,05	34,47	33,02	34,69	35,15	35,75	34,00
Thonerde	15,54	15,29	14,36	15,23	15,58	16,23	15,49	16,40
Eisenoxydul . .	4,21	16,64	15,14	15,10	14,42	15,55	15,19	15,51
Ceroxydul . . .	20,01	20,55	22,45	21,60	19,65	19,14	19,96	21,53
Yttererde	0,59	1,18	—	—	—	—	—	—
Kalkerde	6,76	10,18	10,20	11,08	11,90	12,02	11,25	11,75
Manganoxydul .	0,39	1,58	—	0,40	1,55	0,98	—	—
Talkerde	2,15		1,08	—	1,09	0,78	0,77	0,56
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	17,55	1,24	1,56	3,00	0,52	0,50	—	—
	100,13	99,71	99,26	99,43	99,40	100,35	98,41	99,75

	A (17)	(18)	(19)	C (20)	(21)	(22)	(23)	(24)
Kieselerde . .	33,83	31,86	32,46	30,17	32,06	37,55	37,26	33,41
Thonerde . .	13,51	16,87	18,09	11,31	6,49	15,99	18,17	10,90
Eisenoxydul .	15,71	15,48	13,84	20,72	22,73	16,83	7,64	20,88
Ceroxydul . .	20,90	23,67	16,53	28,19	26,25	12,49	15,60	20,73
Yttererde . .	—	—	1,50	—	—	0,56	2,21	0,69
Kalkerde . . .	9,36	10,15	13,18	9,12	8,08	13,60	16,87	10,52
Manganoxydul	0,82	—	Spur	—	—	0,23	0,55	—[1]
Talkerde . . .	1,40	1,67	1,02	—	1,16	0,22	—	—
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	2,95	1,11	3,40	—	0,60	1,80	2,16	3,12
	98,48	100,81	100,02	99,51	97,37	99,27	100,46	100,25

(1) Orthit von Finbo in Schweden, nach Berzelius; (2) O. von Gottliebsgang ebendas., nach Demselben; (3) und (4) O. von Ytterby, nach Berlin; (5) O. von Fille-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (6) O. von Hittenröe ebendas., nach Demselben; (7) und (8) O. von ebendas., nach Demselben; (9) gelber O. von Eriksberg in Stockholm, nach Svanberg; (10) O. vom Thiergarten bei Stockholm, nach Berlin; (11) O. von Miask, nach Hermann; (12) O. von Iglorsoit in Grönland, nach Stromeyer; (13) und (14) O. von Jotun-Fjeld in Norwegen, nach Scheerer; (15) und (16) O. von Snarum ebendas., nach Demselben; (17) O. von West-Point bei New-York, nach Bergemann; (18) O. von East-Bradford in Pennsylvanien, nach Rammelsberg; (19) O. von Werchoturie, nach Hermann; (20) O. von Riddarhyttan in Schweden, nach Hisinger; (21) O. von ebendas., nach Scheerer; (22) O. von Schmiedefeld bei Suhl, nach Credner; (23) schwarzgrüner O. von Tunaberg in Schweden, nach A. Erdmann; (24) O. aus dem Plauenschen Grunde bei Dresden, nach Zschau.

Von den hier zusammengestellten Mineralien belegte man früher vorzugsweise die durch ihren Yttererdegehalt ausgezeichneten mit dem Namen Orthit (1 — 10, 19, 22 — 24), während man die übrigen (11 — 18) Allanit, und die eisenreiche Varietät dieses letzteren (20 — 21) Cerin nannte. Diese Unterscheidung ist jedoch, da sie nur

[1] Das Manganoxydul wurde nicht vom Eisenoxydul getrennt.

auf dem Austausch isomorpher Bestandtheile beruht, keine wesentliche; und es ist daher vorzuziehen, die Benennung Orthit auf sämmtliche dieser Mineralien auszudehnen. Eine andere Frage ist es aber, ob sich die chemische Constitution aller Orthite durch ein und dieselbe Formel ausdrücken lasse? Die in der obigen tabellarischen Zusammenstellung mit A bezeichneten Mineralien (5 — 8 und 10 — 18) haben ein Sauerstoff-Verhältniss: $Si O_3 : Al_2 O_3 : R O$, welches der einfachen Proportion 5 : 2 : 3 nahe kommt, und daher der Formel

$$3 (3 RO . Si O_3) + 2 (Al_2 O_3 . Si O_3) \; . \; . \; . \; (I)$$

entspricht. Auch die mit C bezeichneten beiden Analysen (des schwedischen Cerins, 20 und 21), sowie die Analyse 24 führen zu jener Formel, wenn man hier eine gröfsere oder geringere Menge des Eisens als Oxyd annimmt und dadurch die fehlende Thonerde ersetzt. Die Orthite 1 — 4, 9, 19, 22 und 23 haben dagegen Zusammensetzungen, welche sich nicht durch jene Formel deuten lassen, indem theils ein höherer Kieselerdegehalt (1,3, 22, 23), theils ein beträchtlicher Wassergehalt (1 — 4, 9, 19), theils auch eine zu grofse Thonerdemenge (23) in ihnen auftritt. Durch die Krystallform lässt sich keine Entscheidung über das gegenseitige Verhältniss aller dieser Mineralien gewinnen, da nur von den wenigsten derselben deutliche Krystalle gefunden worden sind. Soviel ist jedoch gewiss, dass die Orthite von Grönland (12) und von Hitteröe (6, 7 und 8) und der Orthit (Cerin) von Riddarhyttan (20, 21) dieselbe Krystallform besitzen [1], und dass auch die Orthite von Werchoturie (19), Miask (11) [2] und aus dem Plauenschen Grunde (24) [3] in der nämlichen Form auftreten. Hermann [4] hat von dieser Form gezeigt, dass sie mit der des Epidot homöomorph sey. Indem man diese unerwartete Homöomorphie in einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung begründet glaubte, wurden Analysen einiger Orthite, namentlich in Betreff eines Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Gehaltes angestellt. Rammelsberg [5] und Hermann [6] fanden hierbei in den Orthiten von Hitteröe und Miask, sowie neuerlich Rammelsberg [7] in dem Orthit von East-Bradford solche Eisenoxydmengen, dass sie daraus für diese Orthite die Formel

$$3 RO . Si O_3 + Al_2 O_3 . Si O_3 \; . \; . \; . \; (II)$$

d. h. die Granat-Formel, ableiteten. Da aber die Formel des Epidot

$$= 3 RO . Si O_3 + 2 Al_2 O_3 . Si O_3$$

ist, so giebt dieses Resultat keinen besseren Aufschluss über den Grund jener Homöomorphie, als die zuerst angeführte Formel (I). Auch Bergemann [8] hat bei seiner Analyse des Orthit von West-Point (17) auf einen Eisenoxydgehalt Rücksicht genommen, und folgende Zusammensetzung gefunden:

[1] Haidinger in Transact. of the royal soc. of Edinb. 1825. — G. Rose, Elem. d. Krystallographie, 1. Aufl. S. 165. — Th. Scheerer in Gäa Norwegica Heft 2, S. 323.

[2] Hermann im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 35 und 99.

[3] Zschau in v. Leonh. u. Bronn's Jahrb. 1852, S. 652.

[4] In der oben angeführten Abhandlung.

[5] Annal. der Physik, Bd. 76, S. 96.

[6] Journ. f. prakt. Chem. Bd. 43, S. 99.

[7] Annal. der Physik, Bd. 80, S. 285.

[8] Annal. der Physik, Bd. 84, S. 485.

		Sauerstoff.	
Kieselerde . .	33,83 . .	17,56	
Thonerde . . .	13,51 . .	6,35	7,35
Eisenoxyd . .	3,33 . .	1,00	
Eisenoxydul . .	12,71 . .	3,01	
Manganoxydul .	0,82 . .		
Ceroxydul . .	20,90 . .	3,10	9,34
Kalkerde . . .	9,36 . .	2,67	
Talkerde . . .	1,40 . .	0,56	
Wasser . . .	2,95 . .	2,62	
	98,81		

also entsprechend einem Sauerstoff-Verhältniss von

$$SiO_3 : R_2O_3 : RO : \text{H}O = 17{,}56 : 7{,}35 : 9{,}34 : 2{,}62,$$

während Formel (I) erfordert: 17,56 : 7,02 : 10,53.

Nimmt man zugleich auf den Wassergehalt Rücksicht, und bringt denselben als basisches Wasser (3 At. $\text{H}O$ = 1 At. RO) in Rechnung, so ergiebt sich eine Sauerstoff-Proportion

$$SiO_3 : R_2O_3 : (RO) = 17{,}56 : 7{,}35 : 10{,}21,$$

welche mithin sehr genau der Formel (I) entspricht.

Hiernach gewinnt es Wahrscheinlichkeit, dass es sowohl Orthite giebt, welche nach Formel (I) als solche, welche nach Formel (II) zusammengesetzt sind; und möglicherweise werden uns spätere Untersuchungen dergleichen von noch anderer Zusammensetzung kennen lehren.

Die meisten Orthite werden von Salzsäure aufgeschlossen. Eine Ausnahme hiervon machen die Orthite von Riddarhyttan (20, 21), Snarum (15, 16) und der gelbe Orthit von Eriksberg (9). Dass erstere beide, welche wasserfrei sind, der Einwirkung der Salzsäure widerstehen, während die wasserhaltigen Orthite hierdurch zersetzt werden, erscheint begreiflich; allein sehr paradox ist das Verhalten jenes gelben wasserreichsten Orthit, dessen Wassergehalt die aufserordentliche Höhe von 17,55 Proc. erreicht. Werden die durch Salzsäure aufschliefsbaren Orthite geglüht, so werden sie alsdann nicht mehr durch jene Säure zerlegt. Manche Orthite, wie namentlich die von Fille-Fjeld (5) und Jotun-Fjeld (13 und 14), zeigen hierbei das den pyrognomischen Mineralien (s. d.) eigenthümliche Lichtphänomen und nehmen um etwa 6 — 7 Proc an ihrem specif. Gewichte zu [1]. — Die Farbe der Orthite ist meist dunkelschwarz, seltener braun. Als ein Orthit von gelber Farbe ist bisher nur der eben erwähnte von Eriksberg bekannt. Nach Svanberg [2] soll sich in der Umgegend von Stockholm als grofse Seltenheit auch ein zinnoberrother Orthit finden. Fast alle Orthite besitzen Glasglanz, muschligen Bruch und ein zwischen 3,2 und 3,5 liegendes specif. Gewicht. Die specifischen Gewichte jener durch Säuren unaufschliefsbaren Orthite von Snarum, Riddarhyttan und Eriksberg sind dagegen respective = 3,97, 3,77 — 3,80 und 2,78. — Früher waren als Fundstätten der Orthite hauptsächlich nur einige Orte Schwedens und Grönlands bekannt; jetzt kennt man solche Fundstätten in grofser Anzahl und zwar, aufser in den genannten Ländern, in Norwegen, Nord-Amerika, Russisch Finnland und Deutschland (Schmiedefeld

[1] Annal. der Physik, Bd. 51, S. 493.

[2] Kongl. Vetensk. Acad. Förh. 1845, S. 86.

bei Suhl, Plauenscher Grund, Moritzburg, Reinsberg bei Freiberg in Sachsen). Auch in Schlesien fand G. Rose ein orthitartiges Mineral. Die von Kerndt analysirten cerhaltigen Silicate von Boden bei Marienberg in Sachsen dürften dagegen wohl eher dem Gadolinit (s. d.) als dem Orthit verwandt seyn. — Als Gebirgsarten, in welchen man bisher Orthite angetroffen hat, sind besonders zu nennen: Gneus, Granit, Syenit, körniger Kalk. — Nach Nordenskjöld umschliefsen die Epidotkrystalle von Helsingfors häufig einen Kern von Orthit, was besonders in Betreff der gedachten Homöomorphie beider Mineralien von Interesse ist. *Th. S.*

Orthoklas (in Bezug auf seine beiden vollkommenen, sich rechtwinklig schneidenden Spaltungsrichtungen) heifst der am häufigsten vorkommende Feldspath, von der Zusammensetzung $RO\ .\ SiO_3 + Al_2O_3\ .\ 3\,SiO_3$ und mit ausschliefslichem oder doch vorherrschendem Kaligehalte im Gliede RO. Man sehe den Art. Feldspath und Oligoklas. *Th. S.*

Orthrin (von ὄρϑρος Morgendämmerung) oder Proin (von πρωΐ Anfang des Tages). Berzelius schlug diese Namen für das sauerstoffhaltige Benzoylradical vor, nachdem Wöhler und Liebig die Existenz desselben in der Benzoësäure, dem Bittermandelöl und dessen Derivaten durch ihre classische Untersuchung nachgewiesen hatten, um damit auszusprechen, dass mit jener Untersuchung ein neuer Tag für die theoretische organische Chemie angebrochen sey. *Fe.*

Oryctochemie, Mineralchemie, im Gegensatz von Pflanzen- und Thierchemie, umfasst im weitesten Sinne des Wortes die gesammte Anwendung der chemischen Lehren auf das Mineralreich und die daraus gewonnenen mineralischen Substanzen. In dieser Bedeutung fallen die Begriffe Oryctochemie und unorganische Chemie zusammen. Gewöhnlich aber fasst man den Begriff der ersteren enger, indem man darunter nur die Anwendung der Chemie auf die Mineralien allein, oder sogar nur die Lehre von der chemischen Zerlegung derselben versteht. Doch ist es jedenfalls richtiger, auch die Lehre von der geologisch-chemischen Entstehung und künstlichen Erzeugung der Mineralien in die Oryctochemie aufzunehmen. In beiden Gebieten haben Forschungen neuerer und neuester Zeit sehr schätzenswerthes und beträchtliches Material zum Aufbau neuer Lehrgebäude geliefert. *Th. S.*

Osman-Osmiumsäure [1]). Eine aus Osmium, Stickstoff und Sauerstoff bestehende, gepaarte Säure. Formel: $Os\,N$, $Os\,O_4$. Von Fritzsche und Struve entdeckt. Nach ihrer Ansicht besteht sie aus Osmiumsäure, gepaart mit Stickstoffosmium (wofür sie den Namen Osman vorschlagen). Zur Bildung des Stickstoffosmiums, $Os\,N$, müsste Osmiumsäure, $Os\,O_4$, durch NH_3 zersetzt werden; wohin das vierte Aeq. Sauerstoff kommt, wissen sie nicht anzugeben. Gerhardt [2]) nimmt in Beziehung hierauf die Zusammensetzung: $Os_2\,O_5\,N$ an.

Die Säure entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Osmium-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 263.

[2]) Journ. pharm. [3], T. XII, p. 304.

säure und osmiumsaure Salze (s. d.). Um sie rein zu erhalten, zersetzt man am besten das Barytsalz mit Schwefelsäure oder das Silbersalz mit Chlorwasserstoffsäure. In verdünnter Lösung, als gelbe Flüssigkeit, hält sie sich mehrere Tage lang unzersetzt; ist sie jedoch zu concentrirt, so bräunt sie sich bald unter Gasentwickelung, Abscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerden von Osmiumsäure. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Verdunsten im luftleeren Raume. Die Osman-Osmiumsäure treibt aus den kohlensauren Salzen Kohlensäure aus und zersetzt selbst Chlorkalium theilweise. Durch Säuren erfährt sie in der Kälte keine Zersetzung, in der Wärme aber unter Freiwerden von Osmiumsäure. Zink löst sie unter geringer Gasentwickelung auf, wird aber dabei selbst theilweise zersetzt. *Gr.*

Osman-Osmiumsaure Salze. Sie lassen sich entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf in Ammoniak gelöste Oxyde, oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder auch durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlormetallen darstellen. Diese Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure 1 oder 2 Aeq. Basis, sind löslich, gröfstentheils krystallisirbar und zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion, einige auch durch Schlag, in Osmiumsäure und metallisches Osmium. Von Säuren werden sie in der Kälte nicht zersetzt.

Osman-osmiumsaures Ammoniak: $NH_4O \,.\, OsN, OsO_4$, wird entweder unmittelbar durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säure, oder durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorammonium bereitet. Es bildet grofse, gelbe Krystalle, welche mit denen des Kalisalzes isomorph zu seyn scheinen; ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verpufft bei 125° C.

Osman-osmiumsaurer Baryt: $BaO \,.\, OsN, OsO_4$, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorbaryum dargestellt, krystallisirt, über Schwefelsäure abgedampft, in gelben, glänzenden Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft bei etwa 150° C.

Osman-osmiumsaures Bleioxyd. Eine weingeistige Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, giebt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich schon beim Auswaschen dunkel färbt und wahrscheinlich $2PbO \,.\, OsN, OsO_4$ ist. — Die löslichen osman-osmiumsauren Salze geben mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen anfangs schmutziggelben, dann purpurroth werdenden Niederschlag, das Kalisalz mit einer Lösung von Chlorblei einen krystallinischen, gelben Niederschlag, welcher Chlorblei und osman-osmiumsaures Bleioxyd nach gleichen Aequivalenten enthält.

Osman-osmiumsaures Kali: $KO \,.\, OsN, OsO_4$. Dieses Salz entsteht, wenn man zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssigem Kali Aetzammoniak setzt, oder auch durch Auflösen fester Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten, concentrirten Kalilauge; in beiden Fällen scheidet sich dasselbe als ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus. Beim Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser erhält man es in Form von Quadratoctaëdern mit Winkeln an den Seitenkanten von 116° 5′ und Endkantenwinkeln von 106° 16′. In Alkohol ist das Salz viel schwerer löslich als in Wasser; unlöslich in Aether; lässt sich ohne Zersetzung bis zu 180° C. erhitzen, färbt sich aber dabei etwas dunkler; stärker erhitzt, detonirt es. — Beim Uebergiefsen des Salzes mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure

entwickelt sich Chlor oder eine Oxydationsstufe desselben, die Chlorwasserstoffsäure färbt sich schön purpurroth und die Krystalle des Salzes bedecken sich mit einer Rinde von zweierlei kleinen, rothen Krystallen und verwandeln sich zuletzt ganz in dieselben. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure verändert das Kalisalz bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei erhöhter Temperatur färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, dann braun und entwickelt Osmiumsäure; wird sie bis zum Aufhören dieser Entwickelung gekocht und zur Krystallisation abgedampft, so setzen sich drei verschiedene Salze ab, ein grünes in sechsseitigen Tafeln, ein grünes in Nadeln und ein rothes, welche sich alle schon beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen.

Osman-osmiumsaures Natron, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium dargestellt, ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung in ziemlich grofsen, prismatischen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxyd, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Quecksilberchlorid erhalten, bildet prismatische Krystalle, welche sich sehr bald unter Schwärzung und Bildung von Osmiumsäure zersetzen.

Osman-osmiumsaures Quecksilberoxydul, wird als hellgelber, unkrystallinischer Niederschlag erhalten durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es ist unlöslich in Wasser und verflüchtigt sich ruhig beim Erhitzen.

Osman-osmiumsaures Silberoxyd: $AgO . OsN, OsO_4$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes und Uebersättigen mit Salpetersäure, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Osmiumsäure mit überschüssiger Salpetersäure und dann mit Silberlösung versetzt, oder endlich durch Fällen löslicher osman-osmiumsaurer Salze mit Silberlösung. Bildet ein citrongelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und kalter Salpetersäure äufserst schwer, in Ammoniak sehr leicht löslich ist. Schwärzt sich am Licht; detonirt bei 80° C. heftig; ebenso durch Schlag oder Ueberleiten von Schwefelwasserstoff.

Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO . 2NH_3 . OsN, OsO_4$. Mit Zinkoxyd bildet die Säure ein leicht lösliches, nicht näher untersuchtes Salz. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einem Zinksalze, so scheidet sich diese Doppelverbindung als ein hellgelbes, krystallinisches, luftbeständiges, durch Wasser aber leicht zersetzbares Pulver aus; ist in Ammoniak fast unlöslich. — Cadmium bildet eine entsprechende Verbindung. *Gr.*

Osmazom (von ὀσμή, Geruch und ζωμός, Fleischbrühe) nannte Thénard den in Alkohol löslichen nicht näher untersuchten Theil des wässerigen Fleischextracts, weil er diejenigen Bestandtheile enthält, die den Geruch und den Geschmack des Fleisches bedingen. Schon Thouvenel und später Berzelius hatten sich mit diesem Fleischextract beschäftigt; letzterer hatte darin aufser sogenannten extractiven Substanzen freie Milchsäure und milchsaure Salze gefunden. Erst Liebig entdeckte in diesem Fleischextract aufser einigen nicht näher untersuchten Extractivmaterien einige krystallisirbare Stickstoffverbindungen: Kreatin und Kreatinin, dann inosinsaure und milchsaure Salze, Chlorkalium und Chlornatrium. Das Osmazom genannte Gemenge bildet mit etwas

Leim, mit phosphorsauren Alkalien und phosphorsaurer Bittererde und einigen anderen extractiven Materien die löslichen Bestandtheile der wässerigen Fleischbrühe. 100 Theile frisches fettfreies Ochsenfleisch geben, nach Berzelius und Liebig, ziemlich genau 3 Theile wässeriges Extract; nahezu zwei Drittel davon sind in Alkohol löslich, oder genauer 100 Theile Muskelfleisch geben 1,8 Thle. Alkoholextract mit Salzen (Osmazom). (Vergl. d. Art. Fleisch und Fleischbrühe.) Dieses Extract ist fast gelbbraun, es zeigt den Geruch und Geschmack des Fleisches in sehr concentrirtem Grade, wird an der Luft feucht und fault leicht. Es löst sich in Wasser und Weingeist, seine Lösung wird durch Gerbsäure, Silbersalz, Quecksilberchlorid und Bleisalz gefällt. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd hellgrün, und in dieser Flüssigkeit wird das Kupfer weder durch Kali, noch durch Ammoniak oder Schwefelammonium angezeigt; Schwefelwasserstoff bildet darin einen rothbraunen, Kupfer und organische Substanz enthaltenden Niederschlag; auch Blutlaugensalz giebt einen rothen voluminösen Niederschlag. *Fe.*

Osmelith, ein von Breithaupt unterschiedenes zeolithartiges Mineral von Niederkirchen in Rheinbaiern, über dessen chemische Constitution die von Riegel [1]) vorgenommene Untersuchung keinen genügenden Aufschluss giebt. *Th. S.*

Osmige Säure s. Osmiumsäuren.

Osmium [2]) — von ὀσμή wegen des starken, eigenthümlichen Geruches seines höchsten Oxydes. Einfacher, zu den Metallen gehöriger Körper; wurde 1803 von Tennant entdeckt, später aber hinsichtlich seiner Verbindungen von Berzelius genauer untersucht. Chemisches Zeichen: Os. Aequivalentgewicht: 1242,624 (Berzelius), 1244,2 (Regnault); 99,410 (H = 1).

Das Osmium wurde bis jetzt ausschliefslich im Platinsande gefunden als steter Begleiter des Platins; gewöhnlich aber kommt es darin, mit Iridium in sehr verschiedenen Verhältnissen verbunden, als eine Legirung beider, Osmium-Iridium genannt, vor; letzteres macht zuweilen einen Bestandtheil des eigentlichen Platinerzes selbst aus. Ferner findet es sich, nach Hermann, im Platinsande des Ural in einem eigenthümlichen Mineral, dem Irit, worin es als Oxyd mit den Oxyden von Iridium, Eisen und Chrom verbunden ist. (S. d. Art. Platinerz, Osmium-Iridium, Platin-Iridium und Irit).

Zur Gewinnung des Osmiums verwendet man entweder die aus dem Platinerz ausgelesenen reinen Körner von Osmium-Iridium, oder den ganzen, bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser ungelöst bleibenden Rückstand. Die Darstellung fällt mit der des Iridiums zusammen. (S. Art. Iridium, Bd. IV, S. 99). Die als Destillat erhaltene Osmiumsäure wird durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure und

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. 13, S 1.

[2]) Literatur: Gilb. Annal. Bd. XIX, S. 118 u. 254. Schweigg. Journ. Bd. XXIV, S. 21. Ann. der Physik, Bd. XIII, S. 527; Bd. XV, S. 209; Bd. XXXI, S. 161. Annal. de Chim. et de Phys. 1834, T. LV, p. 210. Ann. der Physik, Bd. XXXVI, S. 466. Compt. rend. T. XVIII, p. 144. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 407. Ann. de Chim. et de Phys. [3] T. XII, p. 513. Vetenskaps Acad. Handlingan, 1833, S. 315.

metallischem Quecksilber reducirt, und das gebildete Gemenge von Osmiumamalgam, flüssigem Quecksilber und Quecksilberchlorür in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei reines Osmiummetall zurückbleibt (Berzelius). Auch durch Glühen von Ammoniumosmiumchlorid erhält man metallisches Osmium; um hierbei ein Aufschwellen zu verhüten, setzt man $^1/_3$ Thl. Salmiak zu (Berzelius). Nach einer anderen Methode von Berzelius lässt man erwärmte Osmiumsäure in einem Strome von Wasserstoffgas verdunsten und leitet das Gasgemenge durch eine Röhre, welche an einer, einen Zoll langen Stelle glühend erhalten wird; hier setzt sich dann das Osmium als ein compacter Ring ab. — Nach Vauquelin versetzt man die wässerige Lösung der Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und fällt durch Zink metallisches Osmium in schwarzen Flocken. Nach Abgiefsen des Zinkchlorürs wäscht man diese mehre Male mit schwefelsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser, und trocknet sie bei gelinder Wärme.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz, wie Osmium-Iridiumerz, ein specifisches Gewicht von ungefähr 10; in seiner Verbindung mit Iridium ist es indessen ungleich schwerer. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, es ist dann schwarz und ohne Metallglanz, welchen es jedoch unter dem Polirstahl annimmt. In diesem pulverförmigen Zustande besitzt es, nach Berzelius, nur ein specif. Gew. von 7,0. Auf nassem Wege reducirt, zeigt es einen Stich in's Bläuliche. Das Osmium ist wohl geschmeidig genug, um es in dichten Platten erhalten zu können, allein es zerspringt sehr leicht durch Stofs zu Pulver. Es lässt sich in keinem Ofenfeuer schmelzen und verflüchtigen. Durch Erhitzen beim Ausschlusse der Luft erleidet es keine Veränderung; aber beim Zutritt der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen, unangenehmen, etwas an Chlor erinnernden Geruch dieser Säure. Im fein vertheilten Zustande lässt sich das Osmium beim Zutritt der Luft entzünden und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacteren Zustande geschieht dies, nach Berzelius, nicht, sondern es hört auf, sich ferner zu oxydiren, sowie es aus dem Feuer genommen wird. Obgleich es eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so findet doch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft keine Oxydation statt; selbst bei einer Temperatur von 100° C. bemerkt man den Geruch der Osmiumsäure noch nicht. — Ueber die Krystallform vergl. Art. Iridium, Bd. IV, S. 104.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen verflüchtigen sich beide gemeinschaftlich. Von Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der gröfseren Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird; am leichtesten löst es sich in rauchender Salpetersäure, besonders beim Erwärmen auf. Das Osmium verliert indessen seine Auflösungsfähigkeit in Säuren, wenn es beim Abschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist; um ihm die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen, wiederzugeben, muss es mit Salpeter zusammengeschmolzen werden. — Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen. — Chlorgas verändert das Osmium bei gewöhnlicher Temperatur nicht; leitet man aber das Gas über erhitztes Osmium, so bildet sich theils grünes Osmiumchlorür, theils rothes Osmiumchlorid. — Aetzende

und salpetersaure Alkalien greifen das Osmium bei Rothglühhitze stark an, unter Bildung von osmiumsauren Alkalien. — Leitet man über Osmium bei erhöhter Temperatur Wasserdämpfe, so werden diese, nach Regnault, im Anfange etwas zersetzt; die Zersetzung hört indessen bald auf, und es ist ungewiss, ob dieselbe nicht von Unreinigkeiten im Osmium herrührt. — Osmium, auf Platinblech in die Weingeistflamme gebracht, bewirkt ein plötzliches Leuchten der Flamme, gleich als wenn reines, ölbildendes Gas verbrennt.

Osmium; Bestimmung desselben und Scheidung von anderen Metallen. Die Osmiumverbindungen sind alle sehr leicht daran zu erkennen, dass ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschuss von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Osmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dass sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft, denselben charakteristischen Geruch entwickelt. — Enthalten jedoch die Osmiumverbindungen Iridium, so widerstehen sie der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffes weit stärker als sonst. In diesem Falle ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoff zu reduciren, da man im metallischen Zustande kleine Mengen von Osmium im Iridium leicht an dem Verhalten in der Weingeistflamme entdecken kann. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Befindet sich dasselbe in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und ist diese durch Königswasser vollkommen auflösbar, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, welche mit einer Vorlage versehen ist; bei vorsichtigem Destilliren und gutem Abkühlen der Vorlage hat man nach beendigter Operation in dem Destillate alles Osmium als Osmiumsäure. Um sicher zu seyn, dass man alles Osmium in die höchste Oxydationsstufe übergeführt und im Desillat erhalten habe, ist es rathsam, von neuem Königswasser in die Retorte zu gieſsen und die Destillation so lange zu wiederholen, bis keine Osmiumsäure mehr übergeht. Man kann nun die Menge des Osmiums in der Osmiumsäure auf verschiedene Weise bestimmen.

Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius, am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen und mit Ammoniak oder einem anderen Alkali so zu sättigen, dass die Säure noch etwas vorwaltet. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine verschlieſsbare Flasche, leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur vollkommenen Sättigung hindurch und lässt dann die verkorkte Flasche einige Tage ruhig stehen, bis sich das Schwefelosmium vollständig abgesetzt hat. Letzteres wird auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil dasselbe Feuchtigkeit zurückhält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt 50 bis 52 Proc. — Fritzsche und Struve schlagen vor, das getrocknete Schwefelosmium zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäure zu erhitzen, darauf zu wiegen, durch Königswasser vollständig zu oxydiren, die Schwefelsäure mit Baryt auszufällen und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels im Schwefel-

osmium zu berechnen, wonach sich die Menge des Osmiums aus dem Verlust ergiebt. Claus macht darauf aufmerksam, dass, wenn die Auflösung der Osmiumsäure viel Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelwasserstoffgas, selbst wenn man die Säuren durch Alkalien abstumpft, nicht die ganze Menge des Osmiums als Schwefelosmium gefällt werden kann. Er schlägt für diesen Fall eine nochmalige Destillation der Auflösung vor, wobei die Osmiumsäure, indem sie sich weit früher verflüchtigt als die anderen Säuren, sehr gut von diesen getrennt werden kann. Der hieraus erwachsende Verlust an Osmium ist unbeträchtlich.

Ist die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man die Auflösung vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dass sich Quecksilberchlorür bilden kann. Der hierdurch erhaltene Niederschlag besteht dann aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält. Dieses Gemenge erhitzt man in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas; die Dämpfe des Quecksilbers, sowie des Chlorürs, entweichen mit dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, dessen Gewicht man alsdann bestimmt. Um das im Filtrate noch befindliche Osmium zu erhalten, neutralisirt man die Säure durch Ammoniak, dampft zur Trockne ab und erhitzt die Masse in einer Retorte, wobei das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt und das darin etwa enthaltene Quecksilber mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt wird.

Nach Döbereiner kann man das Osmium aus Flüssigkeiten und selbst aus der Auflösung der Osmiumsäure in Kali durch Ameisensäure metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver abscheiden. Diese Methode ist jedoch zur quantitativen Bestimmung des Osmiums weniger geeignet.

Die Trennung des Osmiums von anderen Metallen lässt sich wegen der Flüchtigkeit seines Oxydes, wenn die Verbindung auflösbar ist, leicht durch Erhitzen bewerkstelligen. Dagegen ist die Scheidung von Iridium aus der natürlich vorkommenden Legirung, Osmium-Iridium, sehr schwierig, weil eines Theils diese Legirung schwer auflösbar ist, andern Theils sich das Osmium in derselben durch Glühen bei Luftzutritt leicht zu Osmiumsäure oxydirt. Nach einem früheren Verfahren von Berzelius kocht man das in einem Stahlmörser äußerst fein gepulverte Osmium-Iridium zur Entfernung des abgeriebenen Eisens zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt hierauf das gut ausgewaschene Pulver mit dem gleichen Gewichte frisch geschmolzenen Salpeters in einer kleinen Porcellanretorte, versehen mit einer tubulirten Vorlage, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak führt. Anfangs giebt man sehr gelinde Hitze, damit die Gasentwickelung nicht zu heftig vor sich geht, verstärkt jedoch dieselbe gegen das Ende der Operation bis zum Weißglühen. Nachdem die Gasentwickelung beendigt und die Retorte erkaltet ist, behandelt man den Inhalt derselben mit kaltem Wasser, bringt die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel und vermischt sie hierin mit so viel Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, dass sie stark sauer wird und nach Osmiumsäure riecht. Die klare Flüssigkeit wird in einer Retorte mit sehr gut abgekühlter Vorlage de-

stillirt, der ungelöste Rückstand ebenfalls mit Königswasser vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer gewissen Menge Osmium enthält. Den Rückstand in beiden Retorten nach der Destillation filtrirt man, versetzt mit Chlorkalium und verjagt die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure durch Eindampfen. Beim nunmehrigen Erhitzen der trockenen Salzmasse mit kohlensaurem Natron fängt man die entweichende Osmiumsäure wieder wie vorher auf und erhält beim Auflösen des Rückstandes in Wasser ungelöst bleibendes Iridiumoxyd, welches indessen immer noch einen gröfseren oder geringeren Antheil Osmium zurückhält. Man kann es hiervon befreien durch mehrmalige Reduction mit Wasserstoffgas bei sehr gelinder Hitze, und nachherige Oxydation, indem man es an offener Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als noch der Geruch von Osmiumsäure zu bemerken ist. Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, wie oben angeführt wurde. Die kleine Menge dieses Metalls, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt wurde, ergiebt sich aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wiegt und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und Reduciren wieder bestimmt. — F r e m y schlägt zur Trennung beider vor, sie aus der Auflösung in Königswasser durch Chlorammonium als Doppelsalze zu fällen, den Niederschlag mit Wasser anzurühren und durch das Gemenge schweflige Säure zu leiten. Das Iridiumchlorid zersetzt sich dabei in Sesquichlorid und bleibt in Lösung, während das Ammonium-Osmiumchlorid nicht zersetzt wird und in der Flüssigkeit ungelöst bleibt, wenn sie viel Chlorammonium enthält. Die Lösung setzt beim Verdunsten das Ammonium-Iridiumsesquichlorid in Krystallen ab, welche bei vorsichtigem Erhitzen metallisches Iridium in Krystallen zurücklassen. — Das Osmiumdoppelsalz verwandelt sich in einem Strome von Wasserstoffgas in metallisches Osmium.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Iridiums angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verluste bestimmt. B e r z e l i u s giebt hierzu folgendes Verfahren an: Das höchst fein zertheilte Osmium-Iridium wird in einem Gold- oder Silbertiegel mit Kalihydrat geschmolzen. Man setzt letzteres nur nach und nach zu dem Metallpulver und wendet im Anfange so wenig an, dass das Pulver nur damit getränkt, nicht aber bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft begünstigt, die Oxydation sehr rasch von Statten geht. Ein Zusatz von etwas chlorsaurem Kali beschleunigt zwar die Auflösung des Metallpulvers sehr, doch kann bei dem starken Aufbrausen leicht ein Verlust entstehen. Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen und man fährt, wenn man ungefähr 1 Grm. des Metallpulvers angewendet hat, $1^1/_2$ Stunden damit fort, unter wiederholtem Umrühren der Masse mit einem kleinen goldenen Stabe. In der Regel bleibt beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser ein ungelöster, nicht oxydirter Rückstand; dieser wird mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, das blaue, ungelöste Iridiumoxyd vorsichtig vom nicht angegriffenen Metallpulver durch Schlämmen getrennt, das Gewicht des letzteren bestimmt und von der angewandten Menge abgezogen. Die alkalische Flüssigkeit

übersättigt man darauf mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Osmiumsäure entwickelt, verdunstet das Ganze, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, in einem offenen Gefäfse zur Trockne, löst die Salzmasse wieder in Wasser, versetzt die Lösung so lange mit kohlensaurem Natron, bis sie schwach alkalisch reagirt, dampft zur Trockne ein und erhitzt die Masse zum Glühen. Die Salzmasse wird nun abermals mit Wasser behandelt; riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so digerirt man sie so lange, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Beim Filtriren bleibt auf dem Filter schwarzblaues Iridiumoxyd, welches mit einer schwachen Auflösung von Chlorammonium gewaschen werden muss; zuletzt entfernt man den Salmiak mit etwas Weingeist. Das Iridiumoxyd wird dann mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit doppelt-schwefelsaurem Kali geschmolzen, um etwa darin enthaltenes Rhodium oder Palladium zu trennen, und nun zum letzten Male mit Wasserstoffgas reducirt und gewogen.

Die beste Methode, das Osmium-Iridium zu zersetzen, ist die von Fritzsche und Struve [1]) angegebene. Man schmilzt hiernach in einem geräumigen Tigel über der Spirituslampe gleiche Theile von Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse das Dreifache des Gewichts unzerkleinertes Osmium-Iridium ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, wo die Sauerstoffgasentwickelung aus dem chlorsauren Kali anfängt; mit dieser beginnt auch zugleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Iridium, was sich an der nun eintretenden gelbbraunen Färbung zu erkennen giebt. Die Masse fängt jetzt bei einer verhältnissmäfsig nur wenig erhöhten Temperatur an so stark zu schäumen und zu steigen, dass man das Feuer mäfsigen muss, und wird dabei so dickflüssig, dass sehr bald alles Osmium-Iridium, welches bisher auf dem Boden lag, in der durch die Sauerstoffgasentwickelung grofse Blasen werfenden Masse schwebend erhalten und dadurch der Einwirkung um Vieles zugänglicher gemacht wird. Von nun an bedarf es der weiteren Erhitzung fast gar nicht mehr; die Einwirkung schreitet energisch fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an und die Operation ist beendigt, sobald das Schäumen aufhört und die Masse fest wird. Mit dem Festwerden beginnt nun auch eine geringe Entwickelung von Osmiumsäuredämpfen; das Erhitzen braucht man nicht mehr fortzusetzen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und erhält eine orangegelbe Lösung, welche Osmium und Ruthenium enthält und einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich von dem nicht aufgeschlossenen Osmium-Iridium sehr leicht durch Schlämmen trennen lässt. — Die Verfasser empfehlen zu diesem Aufschlusse Tiegel von Eisen, bei deren Anwendung indessen zu berücksichsigen ist, dass die erhaltenen Producte sehr durch Eisenoxyd verunreinigt seyn müssen; aus ähnlichen Gründen sind Porcellan-, Platin- und Silbertiegel nicht gut anwendbar.

Viel leichter lassen sich andere Abänderungen des Osmium-Iridiums, welche sich durch eine dunkle Farbe von dem schwer zersetzbaren lichten Osmium-Iridium unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie verlieren beim Erhitzen ihren metallischen Glanz und verbreiten dabei den durchdringenden Geruch der Osmiumsäure. Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVII, S. 483.

folgende Weise: Die Legirung wird in einem kleinen, gewogenen Platintiegel bei gelinder Weifsglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Ansehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man die innere Seite des glühenden Tiegels mit einem Glasstabe, welcher in rectificirtes Terpentinöl getaucht worden ist, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter Erglühen mit Kohle verbunden wird, worauf es nach dem Verdunsten des Oels wieder mit dem Geruche nach Osmiumsäure verbrennt. Man wiederholt diese Operation so oft, bis kein Gewichtsverlust mehr dadurch entsteht. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt. — Ueber die Trennung des Osmiums von den anderen begleitenden Metallen s. Art. Platin. *Gr.*

Osmiumamalgam s. Osmium-Legirungen.

Osmiumbioxyd s. Osmiumoxyde.

Osmiumchloride. Das Osmium vereinigt sich mit Chlor in vier verschiedenen Verhältnissen: zu Osmiumchlorür: Os Gl, Osmiumsesquichlorid: $Os_2\,Gl_3$, Osmiumchlorid: $Os\,Gl_2$, und Osmiumtrichlorid: $Os\,Gl_3$.

Osmiumchlorür.

Einfach-Chlorosmium, Os Gl, entsteht, wenn man trockenes Chlorgas über Osmium leitet; bildet dunkelgrüne, sublimirbare Krystallnadeln. Es löst sich in Wasser, doch zersetzt es sich dabei, unter Bildung flüchtiger Osmiumsäure, welche sich auflöst, während metallisches Osmium in bläulichen Flocken niederfällt und Chlorwasserstoffsäure frei wird.

Osmiumchlorür-Doppelsalze. Das Osmiumchlorür bildet Doppelsalze mit Chlorammonium, Chlorkalium und Quecksilberchlorür. — Ammonium-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Salmiak, Einfach-Chlorosmiumammonium, $NH_4\,Gl + Os\,Gl$, ist wahrscheinlich die Verbindung, welche entsteht, wenn man das über erhitztes Osmium geleitete Chlorgas, dem noch Osmiumchlorid beigemengt ist, in wässerigem Ammoniak auffängt. Verjagt man aus der braunen Lösung durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und liefert beim Verdampfen bis zur Trockne einen braunen Rückstand, welcher, durch vorsichtiges Erhitzen im bedeckten Tiegel vom überschüssigen Chlorammonium befreit, eine grünliche Farbe annimmt. — Dieselbe Verbindung scheint sich auch zu bilden, wenn man Kalium-Osmiumchlorid in wässerigem Ammoniak löst; es bleibt dann ebenfalls ein dunkelgrünes Pulver zurück. Dampft man das Filtrat hiervon ab und erhitzt den Rückstand bis zur anfangenden Verflüchtigung des Salmiaks, so erhält man im Rückstande Ammonium-Osmiumchlorür, gemengt mit Chlorkalium. — Kalium-Osmiumchlorür, Einfach-Chlorosmiumkalium, $K\,Gl + Os\,Gl$, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumchlorür und Chlorkalium in möglichst wenig Wasser, Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit wenig Wasser, welches das überschüssige Chlorkalium gröfstentheils zurücklässt. Aus dieser Lösung erhält man das Doppelsalz beim Verdunsten in hellbraunen Säulen, aus welchen durch Weingeist das Osmium reducirt wird. — Oder man vermischt die wässerige

Lösung des Kalium-Osmiumchlorids mit Weingeist, filtrirt, destillirt das gelbe Filtrat oder setzt es der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, wobei sich eine ätherische Substanz entwickelt und viel metallisches Osmium niederfällt. Ueberlässt man das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich an den Wandungen des Gefäſses dunkelgrüne, undeutliche Krystalle ab, welche in Wasser viel leichter, als in Weingeist, mit grüner Farbe löslich sind. — Quecksilber-Osmiumchlorür, Einfachchlorosmium-Quecksilber, $Hg_2 Cl + Os Cl$. Ueberlässt man eine Lösung von Osmiumsäure in wässeriger Chlorwasserstoffsäure mit Quecksilber der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich, nach beendigter Reduction, aus der bräunlichen Flüssigkeit diese Doppelverbindung als ein durchsichtiges, glänzendes, purpurrothes, amorphes Salz, von metallischem Geschmacke ab. Aus seiner wässerigen Lösung fällt Eisen oder Zink bloſs Quecksilber, während Eisenosmiumchlorid oder Zinkosmiumchlorid in Lösung bleiben (Berzelius).

Osmiumsesquichlorid.

Osmiumsesquichlorür (Berzelius), Anderthalb-Chlorosmium, $Os_2 Cl_3$, ist bis jetzt nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Chlorammonium bekannt, und scheint eine braune oder purpurrothe Farbe zu besitzen. Stellt man gesättigte wässerige Osmiumsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruches zusammen, und dampft die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure ab, so bleibt ein glänzender, purpurner Firniss von metallischem Geschmack, welcher die Haut schwärzt, an der Luft weich wird und sich in Wasser und Weingeist löst. Die wässerige Lösung giebt mit Alkalien zuerst eine purpurbraune, klare Flüssigkeit, welche bei gelinder Digestion schwarzes Oxyd absetzt (Berzelius).

Osmiumsesquichlorid-Doppelsalze. Das Osmiumsesquichlorid bildet mit Chlorammonium und Chlorkalium Doppelsalze; letzteres jedoch ist noch zweifelhaft. Ammonium-Osmiumsesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Salmiak, Anderthalb-Chlorosmiumammonium, $NH_4 Cl + Os_2 Cl_3$, wird erhalten durch Auflösen des Osmiumsesquioxyd-Ammoniaks in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der dunkelgelbbraunen Lösung zur Trockne. Es bildet eine braunschwarze, amorphe, luftbeständige Masse; schmilzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, wobei Osmium zurückbleibt. Es ist in Wasser mit braunschwarzer Farbe löslich; wird es jedoch zu stark erhitzt, so bleibt ein unlösliches, basisches Salz in Form von braunen Flocken zurück; in Weingeist ist die Verbindung etwas weniger löslich. Aus der wässerigen Lösung fällt, selbst beim Erwärmen mit überschüssiger Säure, Zink nur einen kleinen Theil des Osmiums, und Eisen gar nichts. — Kalium-Osmiumsesquichlorid, Anderthalbchlorosmium-Chlorkalium, $K Cl + Os_2 Cl_3$. Diese Verbindung ist noch zweifelhaft. Versetzt man gesättigte wässerige Osmiumsäure mit Kali, darauf mit Chlorwasserstoffsäure und lässt Quecksilber darauf einwirken, bis aller Geruch verschwunden ist, so erhält man beim Verdampfen des Filtrats ein mit freiem Chlorkalium gemengtes braunes Doppelsalz, wenig löslich in Weingeist (Berzelius).

Osmiumchlorid.

Zweifach-Chlorosmium, $Os Cl_2$, bildet sich, wenn man Chlor-

gas über erhitztes Osmium leitet, neben Osmiumchlorür, als ein dunkelgelber Nebel, welcher sich zu einem rothen Pulver verdichtet; es ist flüchtiger als das Chlorür. Bei Anwendung von feuchtem Chlorgase oder bei Einwirkung der Luft auf das Chlorid überzieht sich dieses zuerst mit einer durchsichtigen, gelben Schicht, nach und nach verwandelt es sich in eine dunkelzinnoberrothe, krystallinische Masse, welche in der Wärme der Hand schon schmilzt, und weiterhin in der Röhre in gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln und Blätter, ebenso leicht schmelzbar, welche wahrscheinlich einen gröfseren Wassergehalt, als die rothen Krystalle besitzen, vielleicht aber auch im Chlorgehalte verschieden sind. Das Osmiumchlorid löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe; mit mehr Wasser färbt sich die Lösung grün, wird darauf sehr bald undurchsichtig und zersetzt sich unter gänzlicher Entfärbung.

Osmiumchlorid-Doppelsalze. Kalium-Osmiumchlorid, Zweifach-Chlorosmiumkalium, $K Cl + Os Cl_2$. Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Theile von metallischem Osmium und Chlorkalium innig mengt und in einem Strome von Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Chlorgas wird langsam absorbirt; um einen Verlust an Osmium zu verhüten, fängt man den nicht absorbirten Theil des Chlors in Ammoniak auf. Das überschüssige Chlorkalium wird mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand in heifsem Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, worauf das Doppelsalz in dunkelbraunen, glänzenden, regelmäfsigen Octaëdern auskrystallisirt, welche ein zinnoberrothes Pulver geben. Das Salz verträgt gelindes Glühen, bei stärkerer Hitze aber entweicht Chlorgas neben wenig sublimirtem Osmiumchlorür, und Chlorkalium mit metallischem Osmium bleibt zurück. Mit Salpetersäure gekocht, entwickelt sich der charakteristische Geruch der Osmiumsäure. Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in kaltem Wasser mit citrongelber, noch leichter in kochendem mit brauner Farbe; beim Erkalten scheidet sich unzersetztes Salz als dunkler, krystallinischer Niederschlag wieder ab. Mit der wässerigen Lösung befeuchtetes Papier nimmt im Sonnenlichte durch Reduction eine nicht auszuwaschende blaue Farbe an. Die wässerige Lösung wird durch schweflige Säure selbst beim Kochen nicht verändert (Berzelius). — Eine Doppelverbindung von Kalium-Osmiumchlorid und Kalium-Iridiumchlorid, $2 (K Cl . Ir Cl_2) + K Cl . Os Cl_2$, wird erhalten in braunschwarzen Octaëdern, wenn man das natürlich vorkommende Osmium-Iridium, mit Chlorkalium gemengt, in einem Strome von Chlorgas glüht. Dieses Salz, mit gleichviel kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, entwickelt das meiste Osmium als Osmiumsäure, und lässt Iridiumsesquioxyd mit noch etwas Osmiumoxyd zurück, welches durch Digeriren mit Königswasser und Glühen des hierauf reducirten Iridiums an der Luft entfernt werden kann (Hermann).

Osmiumtrichlorid.

Dreifach-Chlorosmium, Osmiumsesquichlorid (Berzelius), $Os Cl_3$. Diese Verbindung ist für sich nicht bekannt, sondern nur als Doppelsalz mit Chlorammonium, als Ammonium-Osmiumtrichlorid, Dreifachchlorosmium-Salmiak, $3 NH_4 Cl + Os Cl_3$. Dieses Salz bildet sich, wenn man Osmiumsäure mit wässerigem Ammoniak sättigt, die Lösung einige Tage ruhig an einem dunklen Orte bei gewöhn-

licher Temperatur stehen lässt, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit etwas Quecksilber schüttelt, bis der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist, und die bräunlich purpurrothe Flüssigkeit, nach dem Abgiefsen des Quecksilbers, zur Trockne verdampft. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Weingeist behandelt, wobei eine in Wasser mit braunrother Farbe lösliche Masse zurückbleibt, welche wahrscheinlich Ammonium-Osmiumsesquichlorid ist. Die prächtig rothe, weingeistige Lösung dagegen setzt beim freiwilligen Verdunsten das Ammonium-Osmiumtrichlorid als eine braune, verworren krystallinische Masse ab. Diese Verbindung zerlegt sich beim Erhitzen in Salmiak und Osmium; sie löst sich in wenig Wasser mit tief dunkelrother, in mehr Wasser mit purpur- oder rosenrother Farbe. Fixe Alkalien verändern in der Kälte die Farbe der Lösung nicht (Berzelius). *Gr.*

Osmium-Iridium, Osmiridium, eine natürlich vorkommende Legirung IrOs, welche Berzelius zusammengesetzt fand aus 49,34 Osmium, 46,77 Iridium, 3,15 Rhodium und 0,74 Eisen. Die letzteren beiden Metalle vertreten einen Theil des Iridiums. Doch scheinen auch Verbindungen mit höherem Osmiumgehalt vorzukommen, namentlich $IrOs_3$, worin Berzelius 25 Iridium und 75 Osmium fand. Diese Verbindung unterscheiden einige Mineralogen durch den Namen Irid-Osmium. — Von keiner Säure merklich angreifbar. Vor dem Löthrohre ist das Osmium-Iridium vollkommen unveränderlich, während Irid-Osmium, wie G. Rose gezeigt hat, durch starkes Erhitzen seinen Glanz verliert, und sich dunkel färbt. Erhitzt man es in einer Weingeistflamme, so zeigt es die Reaction des Osmiums, indem es diese Flamme gelblich roth färbt und stark leuchtend macht. — Findet sich als seltenere Einmengung im uralischen und brasilianischen Platinsande in Gestalt von kleinen platten Körnern oder kleinen tafelförmigen hexagonalen Krystallen, mit vollkommner basischer Spaltbarkeit. Es ist zinnweifs, wenig dehnbar, von 19,38 — 19,47 (Osmium-Iridium) und 21,1 — 21,2 (Irid-Osmium) specif. Gewicht. Beide Arten sind durch Quarzhärte ausgezeichnet. *Th. S.*

Osmium-Legirungen. Osmiumamalgam oder eine Verbindung des Osmiums mit Quecksilber erhält man, nach Tennant, wenn man wässerige Osmiumsäure durch Quecksilber zersetzt. Das so erhaltene, weiche Amalgam wird durch Auspressen des überschüssigen Quecksilbers fester. Beim Destilliren des Amalgams bleibt metallisches Osmium in Pulverform zurück. — Osmium-Gold ist eine sehr dehnbare Legirung; leicht löslich in Königswasser; die Lösung liefert bei der Destillation Osmiumsäure. — Osmium-Kupfer. Sehr dehnbare Legirung, welche sich gegen Königswasser wie Osmium-Gold verhält (Tennant). Osmium-Iridium, s. d. Art. *Gr.*

Osmiumoxyde. Das Osmium verbindet sich mit Sauerstoff in fünf Verhältnissen; die daraus entstehenden Verbindungen sind folgende: Osmiumoxydul, OsO; Osmiumsesquioxyd, Os_2O_3; Osmiumoxyd, OsO_2; Osmige Säure, OsO_3; Osmiumsäure, OsO_4. Die beiden letzteren sind im Art. Osmiumsäuren beschrieben.

Osmiumoxydul.

Formel: OsO, wird, nach Berzelius, durch gelindes Glühen

des Osmiumoxydulhydrats in einem verschlossenen Gefäfse erhalten. Es ist dunkelgrün, fast schwarz, und unterscheidet sich dadurch bedeutend von den Oxyden des Iridiums, dass es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige, höchste Oxyd des Osmiums, die Osmiumsäure, giebt.

Osmiumoxydulhydrat entsteht, wenn man die wässerige Lösung des Kalium - Osmiumchlorürs mit Kali versetzt; es scheidet sich dann nach einigen Stunden als grünschwarzer Niederschlag ab, welcher stets etwas Kali enthält, von welchem er durch Waschen mit Wasser nicht befreit werden kann. Das Filtrat behält etwas Oxydul mit grüngelber Farbe gelöst. Beim Erhitzen des Hydrats in verschlossenen Gefäfsen bis zum anfangenden Glühen entweicht alles Wasser, jedoch ohne eine Spur von Osmiumsäure; es verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern unter Reduction zu metallischem Osmium. In Wasserstoff liefert es bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwickelung, Wasser und metallisches Osmium. Das Osmiumoxydulhydrat löst sich in Säuren langsam, aber vollständig, mit schwarzgrüner Farbe (Berzelius).

Osmiumsesquioxyd.

Osmiumsesquioxydul, (Berzelius), Os_2O_3, ist nur in Verbindung mit Ammoniak bekannt.

Osmiumsesquioxyd-Ammoniak, wird erhalten durch Auflösen von Osmiumsäure in überschüssigem wässerigen Ammoniak. Erwärmt man die rothgelbe Flüssigkeit eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefäfse auf 40° bis 60° C., so tritt eine schwarzbraune Färbung ein, und zugleich entsteht ein Niederschlag (vergl. Oman-Osmiumsäure). Zuletzt verdampft man die dunkle Flüssigkeit, welche noch den gröfsten Theil gelöst enthält, in einem offenen Gefäfse, bis alles freie Ammoniak entwichen ist, und wäscht den schwarzen Niederschlag auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein braunschwarzes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen unter Zischen und Entwickelung von Stickgas und Wasserdampf und Reduction des Osmiums zersetzt, wobei die Masse leicht aus dem Gefäfse geschleudert wird. Mit wässerigem Kali gekocht, dann gewaschen und getrocknet, verpufft es beim Erhitzen mit einem Knalle. Das Osmiumsesquioxyd-Ammoniak löst sich wenig in Säuren mit brauner Farbe, ist in Wasser unlöslich und wird durch Ameisensäure nicht reducirt. Von Kali und kohlensaurem Kali wird es gelöst (Berzelius).

Osmiumoxyd.

Formel: OsO_2, wird, nach Berzelius, erhalten beim Erhitzen von Kalium - Osmiumchlorid mit trockenem kohlensauren Natron in einer Retorte nicht ganz bis zum Glühen; sobald keine Entwickelung von Kohlensäure mehr stattfindet, zieht man den Rückstand mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure aus, wonach reines Oxyd zurückbleibt. Es entsteht ebenfalls, wenn man trockenes Osmiumoxydhydrat in einem Strome von Kohlensäure erhitzt; mit dem Wasser entweicht dann stets etwas Osmiumsäure. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches bei Luftabschluss Rothglühhitze erträgt, ohne zersetzt zu werden, und durch Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird. Verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern.

Osmiumoxyd, blaues. Wird Osmium bei Luftzutritt in einer Retorte geglüht, so bildet sich zuerst ein weifses Sublimat von Osmiumsäure, hierauf blaues, bei durchfallendem Lichte grünes Oxyd (Vauquelin). Auch beim Erhitzen des Platinerzes erhält man dieses blaue, in Wasser unlösliche Sublimat (Descotils). Schweflige Säure bildet mit wässeriger Osmiumsäure eine blaue Flüssigkeit, welche als schwefelsaures blaues Osmiumoxyd zu betrachten ist. Vielleicht ist dieses blaue Oxyd ein Gemisch von Oxydul und Sesquioxyd, oder von Oxydul und Oxyd (Berzelius).

Osmiumoxydhydrat. Wenn man eine gesättigte wässerige Lösung von Kalium-Osmiumchlorid mit etwas kohlensaurem Kali oder Natron versetzt, so färbt sich die Lösung allmälig schwarz und setzt schwarzes Oxydhydrat ab, welches durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von anhängendem Kali befreit werden kann. Das Filtrat ist blassgelb. Bei Anwendung von zu viel kohlensaurem Alkali bleibt das meiste Oxyd mit dunkelbrauner Farbe gelöst, scheidet sich aber langsam beim Hinstellen, sogleich beim Kochen fast vollständig ab. Das Oxyd, sowie das Oxydhydrat, lösen sich nicht in Säuren (Berzelius). *Gr.*

Osmiumoxydul und Osmiumoxydulhydrat s. Osmiumoxyde.

Osmiumsalmiak s. Osmiumchlorid-Doppelsalze unter Osmiumchloride.

Osmiumsäuren. Die beiden höchsten Oxydationsstufen des Osmiums sind Säuren, nämlich die osmige Säure: $O_5 O_3$ und die Osmiumsäure $O_5 O_4$.

Osmige Säure.

Syn. Osmiumtrioxyd, Osmiumsesquioxyd (Berzelius), $Os O_3$. Sie ist im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Basen bekannt; versucht man, sie abzuscheiden, so zerfällt sie in Osmiumsäure und Osmiumoxyd.

Osmigsaure Salze.

Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser mit schmutziggrüner Farbe löslich; diese Lösung erhält sich unzersetzt bei einem Ueberschuss des Alkalis; im anderen Falle aber zerfällt die Säure beim Abdampfen in Osmiumoxyd, welches sich ausscheidet, und in Osmiumsäure. In Alkohol sind sie unlöslich; das Barytsalz ist auch in Wasser unlöslich. Schwefelsäure zersetzt die Auflösung der osmigsauren Alkalien in Osmiumoxydhydrat, welches hartnäckig einen Theil der Säure zurückhält, und in Osmiumsäure. Auf Zusatz von schwefliger Säure entwickelt sich gleichfalls Osmiumsäure, aber es entsteht sogleich ein schön indigblauer Niederschlag. Salpetersäure oxydirt die osmigsauren Salze zu osmiumsauren Salzen.

Osmigsaures Kali: $KO . Os O_3$. Scheidet sich als rosenrothes Krystallpulver ab, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol versetzt. Es wird auch schon durch blofses Abdampfen einer Lösung von osmiumsaurem Kali mit einem Ueber-

schuss von Kali gebildet (Fremy, Claus). In gröfseren Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man eine gemengte Lösung von osmiumsaurem und salpetrigsaurem Kali einige Zeit ruhig stehen lässt. Die Krystalle haben eine dunkle, granatrothe Farbe. — Das Natronsalz lässt sich wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt aber wegen der Leichtlöslichkeit viel schwieriger. Die Lösungen beider Salze werden von Ammoniak reducirt. Chlorammonium erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher, mit Wasserstoff reducirt, metallisches Osmium mit metallischem Glanze liefert.

Osmiumsäure.

Formel: $Os\,O_4$. Diese Säure bildet sich stets, wenn Osmium oder eine der niedrigeren Oxydationsstufen desselben bei Luftzutritt stark erhitzt werden; ferner durch Auflösen des bei Luftabschluss minder stark geglühten Osmiums in Salpetersäure oder Königswasser, sowie auch beim Glühen von Osmium mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, und bei der Zersetzung des osmiumsauren Alkalis durch eine Säure.

Zur Darstellung der Osmiumsäure erhitzt man, nach Berzelius, Osmium in einer Kugelröhre zum Glühen und leitet einen langsamen Sauerstoffgasstrom darüber. Die meiste Osmiumsäure setzt sich in einer neben der ersten Kugel befindlichen zweiten, gut abgekühlten ab; 2 bis 3 Proc. gehen mit dem Sauerstoffgase weiter, welches man, zur Gewinnung derselben, durch eine wässerige Lösung von Ammoniak oder Kali leitet. Wöhler stellt die Osmiumsäure aus dem in Königswasser unlöslichen Theile der Platinrückstände auf folgende Weise dar: Dieser Rückstand wird, ohne ihn fein zu reiben, mit seinem gleichen Gewichte fein zerriebenen, geschmolzenen Chlornatriums gemischt, in einer weiten und langen Glasröhre bis zum schwachen Glühen erhitzt; alsdann lässt man einen nicht zu starken Strom feuchten Chlorgases darüber streichen. Hierbei bilden sich Chloriridium-Natrium und Chlorosmium-Natrium; durch die Feuchtigkeit des Chlors scheint aber das Chlorosmium sogleich wieder in der Art zersetzt zu werden, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, welche letztere in einen, am anderen Ende der Glasröhre angebrachten tubulirten Ballon sublimirt. Die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure werden mittelst einer Gasleitungsröhre aus diesem Ballon in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich dieselben auflösen. Nach beendigter Operation, bei welcher man stets den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält, bringt man den mit Chlor behandelten, schwach zusammengesinterten Inhalt der Glasröhre, sammt dieser in einen hohen Cylinder voll Wasser, wodurch man eine tiefbraunrothe Auflösung des Iridiumdoppelsalzes erhält, welche noch stark nach Osmiumsäure, vom zersetzten Chlorosmium herrührend, riecht. Um auch diesen Antheil von Osmiumsäure zu gewinnen, versetzt man, zur vollständigen Oxydation des Osmiums, die abgegossene Flüssigkeit mit starker Salpetersäure, destillirt mehrere Male, unter jedesmaligem Zusatz von Salpetersäure, fast bis zur Trockne ab, und leitet die Dämpfe in verdünntes Ammoniak oder Kalihydrat. Nach Wollaston bringt man ein inniges Gemenge von 3 Thln. Osmium-Iridium und 1 Thl. Salpeter in einem hessischen Tiegel zum starken Rothglühen, bis die Masse teigig wird und Dämpfe von Osmiumsäure entwickelt, löst sie nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser, versetzt die Lösung in einer Re-

torte mit soviel, durch ihr gleiches Gewicht Wasser verdünnter, rauchender Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kalis erforderlich ist, und destillirt rasch, so lange noch Osmiumsäure übergeht. Diese überzieht die Vorlage mit einer weifsen Rinde, und schmilzt dann unter der wässerigen Flüssigkeit in Tropfen zusammen.

Die Osmiumsäure bildet im wasserfreien Zustande, durch Oxydation des Osmiums erhalten, eine weifse, krystallinische Masse, und sublimirt in farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Durch die Wärme der Hand wird sie weich, schmilzt bei etwas erhöhter Temperatur zu einer öligen Flüssigkeit und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende, krystallinische Masse; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich. Auf glühenden Kohlen wird sie unter heftiger Detonation reducirt. Selbst in der Kälte besitzt die Osmiumsäure einen sehr starken, stechenden, höchst unangenehmen Geruch, welcher etwas an Chlor und Jod erinnert; ihr Dampf greift die Augen und Respirationsorgane an, und bewirkt schon in geringer Menge eingeathmet, langwierige Schleimabsonderungen; die Säure schmeckt ätzend und brennend. In Wasser löst sich dieselbe nur langsam auf, damit erhitzt, schmilzt sie unter demselben zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn er unter Wasser geschmolzen wird. Die wässerige Lösung riecht selbst in der Kälte stark, ist farblos und röthet Lackmus fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach. Die Säure löst sich auch in Alkohol und Aether; nach einiger Zeit aber wird sie aus diesen Lösungen reducirt, vorzüglich unter Einwirkung des Sonnenlichtes. — Alkalien färben die wässerigen Lösungen der Osmiumsäure gelb, und lassen den Geruch verschwinden; nach und nach aber wird die Säure zu osmiger Säure reducirt, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol (Claus).

Die freie Osmiumsäure scheint durch die neutralen Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber, wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersaurem Bleioxyd entsteht durch Osmiumsäure erst auf Zusatz von Ammoniak ein dunkelbrauner Niederschlag. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure und bewirkt in den Auflösungen derselben einen schwarzen Niederschlag. Zinnchlorür bewirkt eine braune Fällung, löslich in Chlorwasserstoffsäure. Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren das Osmium metallisch aus einer Auflösung der Osmiumsäure, bei Zusatz einer anderen Säure; eine Ausnahme hiervon machen Gold, Platin, Rhodium und Iridium; auch Zink bewirkt diese Reduction nur langsam und unvollständig. Die Auflösung der Osmiumsäure wird durch ein schwefligsaures Salz tiefblauviolett gefärbt, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der schwarze Niederschlag sich gleichzeitig vermehrt. Schwefelwasserstoffgas giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelosmium, der aber suspendirt bleibt und sich auf Zusatz einer anderen Säure leicht absetzt. Schwefelammonium bewirkt einen braunen, im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag. Fast alle organischen Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihren Lösungen in Wasser, wenn auch nicht sogleich, und bewirken theils einen blauschwarzen Niederschlag, theils nur eine violette Färbung. Galläpfeltinctur färbt die wässerige Lösung der Osmiumsäure anfangs purpurn, dann

dunkelblau, durch Bildung von blauem Oxyde. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderungen hervorzubringen, Fette dagegen sehr leicht. Auf der Haut, wie auf Leinen, macht die Säure einen schwarzen Fleck. — Versetzt man eine wässerige Lösung der Osmiumsäure mit einer stärkeren Mineralsäure, so färbt sich die Lösung gelbroth und riecht stark nach Osmiumsäure.

Osmiumsaure Salze.

Die Osmiumsäure ist eine schwache Säure; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden sehr leicht zersetzt, sogar schon durch Kochen mit Wasser. Sie haben eine gelbe bis gelbrothe Farbe und zeigen keinen Geruch nach Osmiumsäure.

Osmiumsaures Ammoniak. Osmiumsäure mit Ammoniak übergossen, vereinigt sich damit unter Wärmeentwickelung, so dass sie zu gelben, niedersinkenden Tropfen schmilzt. Beim Erkalten bildet das Salz eine pomeranzengelbe, nicht krystallinische Masse; welche an der Luft stark nach Osmiumsäure riecht und in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist (Berzelius).

Osmiumsaures Kali. Durch Vermischen der Säure mit wässerigem Kali, oder Sättigung von Kalihydrat mit dem Dampfe derselben erhalten (Berzelius), oder, nach Tennant, durch Glühen von Osmiumsäure mit Kalihydrat oder Salpeter. Das Salz ist dunkelroth, die Lösung ist gelb gefärbt.

Osmiumsaurer Kalk. Wässerige Osmiumsäure bildet mit Kalk eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit Galläpfeltinctur einen dunkelrothen Niederschlag giebt (Tennant). Wenig Ameisensäure fällt die Lösung metallisch blau. — Der osmiumsaure Kalk fällt Zinnchlorür braun; Bleisalze gelbbraun und Quecksilberlösungen weifs (Tennant).

Gr.

Osmiumsalze. Die drei niedrigsten Sauerstoffverbindungen des Osmiums haben, als Basen, die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden; die beiden höchsten Oxydationsstufen besitzen den Charakter der Säuren (s. osmigsaure und osmiumsaure Salze unter Osmiumsäuren). Die Sauerstoffsalze des Osmiums sind im Ganzen nur wenig untersucht; sie zersetzen sich alle sehr leicht, indem sich die niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Osmiums in Osmiumsäure und metallisches Osmium verwandeln; genauer kennt man die Haloidsalze, von diesen jedoch nur die Chlorverbindungen; die den Iridiumsalzen entsprechenden Cyan- und Jodverbindungen sind noch nicht dargestellt. Die Osmiumoxydulsalze sind theils dunkelblaugrün, theils braungrün. Das Osmiumsesquioxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt mit Ammoniak eine dunkelbraune Verbindung. Die Osmiumoxydsalze, wenigstens das schwefelsaure Salz, ist ein dunkelbraungelber, in Wasser löslicher Syrup; die Lösung wird durch Alkalien gefällt, und giebt mit Chlorbaryum einen gelben Niederschlag. Das Osmiumchlorid und die Chlorid-Doppelsalze, lassen beim Erhitzen mit Kalihydrat schwarzes Osmiumoxyd fallen; Ammoniak und kohlensaure Alkalien bewirken beim Erhitzen braune Niederschläge; salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen gelblich weifsen Niederschlag, der bei Behandlung mit Ammoniak röthlich braun wird; durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium werden erst nach

längerem Stehen bräunlichgelbe Niederschläge von Schwefelosmium hervorgebracht. *Gr.*

Osmiumsesquichlorid s. Osmiumchloride.

Osmiumsesquioxyd, Osmiumsesquioxydul s. Osmiumoxyde.

Osmium-Sulfurete. Das Osmium bildet mit dem Schwefel vier Verbindungen. Beim Erhitzen von Osmium und Schwefel in einer Retorte verbrennt ersteres im gebildeten Schwefeldampfe lebhaft zu Schwefelosmium. Schwefelwasserstoffgas fällt aus den chlorwasserstoffsauren Lösungen sämmtlicher Osmiumoxyde Schwefelosmium, aus den rosenrothen, Sesquioxyd haltenden, jedoch schwierig. Alles so erhaltene Osmium-Sulfuret ist dunkelgelbbraun und wenig löslich in Wasser mit dunkelgelber Farbe; leichter in Salpetersäure, welche schwefelsaures Oxydul, und beim Erwärmen Osmiumsäure und schwefelsaures Osmiumoxyd bildet. 1) Zweifach-Schwefelosmium, OsS_2. Dunkelbraungelber Niederschlag, welcher beim Versetzen des Kalium-Osmiumchlorids mit Schwefelwasserstoffgas entsteht; wenig löslich in Wasser mit gelber oder rothgelber Farbe. 2) Drittehalb-Schwefelosmium, $OsS_2 . OsS_3$. Durch Glühen des Vierfach-Schwefelosmiums im luftleeren Raume erhalten; wird beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas sehr langsam zu Osmium reducirt. 3) Dreifach-Schwefelosmium, OsS_3. Durch Fällen der rosenrothen Lösungen des Sesquioxyds mit Schwefelwasserstoffgas erhalten, wenn diese, damit gesättigt, längere Zeit in einer verschlossenen Flasche einer Temperatur von 50° bis 70° C. ausgesetzt werden. Verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. 4) Vierfach-Schwefelosmium, OsS_4. Wird erhalten durch Fällen einer angesäuerten, wässerigen Lösung von Osmiumsäure als schwarzer Niederschlag. Im luftleeren Raume geglüht, entwickelt derselbe Schwefel, und zeigt dann bei einer gewissen Temperatur eine Feuererscheinung, unter Decrepitiren, wird grau und metallglänzend und geht in Drittehalb-Schwefelosmium über. Dieses Sulfuret löst sich nicht in ätzenden, kohlensauren und Schwefel-Alkalien auf (Berzelius). *Gr.*

Osmiumtrichlorid s. Osmiumchloride.

Osteolith (in Bezug auf die ähnliche Zusammensetzung des in den Thierknochen vorhandenen phosphorsauren Kalkes) ist ein im zersetzten Dolerit bei Hanau lagerartig vorkommender, derber phosphorsaurer Kalk, im Wesentlichen aus $3 CaO . PO_5$ bestehend. Bromeis fand ihn zusammengesetzt aus 36,88 Phosphorsäure, 49,44 Kalkerde, 0,47 Talkerde, 0,76 Kali, 0,62 Natron, 0,93 Thonerde, 1,85 Eisenoxyd, 1,81 Kohlensäure, 4,50 Kieselerde, 2,28 Wasser und einer Spur Chlor (99,51). Möglicherweise stammt dieses Mineral von der Zersetzung des in den Doleriten und Basalten auftretenden Apatits her. In Bezug auf sein massenhaftes Vorkommen und den Werth des phosphorsauren Kalkes in der Agricultur ist es von besonderer Wichtigkeit. *Th. S.*

Ostranit (nach einer Göttin der nordischen Mythologie) nannte Breithaupt ein angeblich aus Norwegen stammendes Mineral,

welches in mehrfacher Beziehung dem Zirkon nahe stehen dürfte, sich jedoch besonders durch seine Krystallform (rhombisches Prisma) davon unterscheiden soll. Chemisch nicht näher untersucht, weil es bisher an Material dazu mangelte. *Th. S.*

Othyl nennt Williamson das hypothetische sauerstoffhaltige Radical der Essigsäure, welches zu dieser in der nämlichen Beziehung steht, wie das alte sauerstoffhaltige Benzoyl zur Benzoësäure. *H. K.*

Ottrelit (nach seinem Fundort Ottrez in Luxemburg). Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen von Damour ergeben die Formel dieses Minerals:

$$= \left.\begin{matrix} 3\,FeO \\ 3\,MnO \end{matrix}\right\} 2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3) + 3\,HO.$$

Betrachtet man das Wasser hierin als basisches, setzt also $3\,HO = FeO$ oder MnO, so verändert sich die Formel zu

$$2\,(RO)\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$$

und erinnert in dieser Gestalt an die Formel des Nephelin:

$$2\,(RO)\,.\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3).$$

In der That sind beide Mineralien homöomorph. Der Ottrelit krystallisirt in hexagonalen Tafeln mit basischer Endfläche, spaltbar basisch (Blum) oder parallel den Seitenflächen (Naumann). — Zum Ottrelit rechnet Dana auch den Phyllit Thomson's, nach dessen Analyse bestehend aus 38,40 Kieselerde, 23,68 Thonerde, 17,52 Eisenoxyd (und Eisenoxydul?), 8,96 Manganoxydul, 6,80 Kali und 4,80 Wasser (100,16). Diese Zusammensetzung führt jedoch keinesfalls zur Formel des Ottrelit, indem der Thonerdegehalt des Phyllit, selbst wenn man alles Eisen als Oxydul annimmt, dazu schon an und für sich beträchtlich zu grofs ist. — Der Ottrelit ist graulich schwarz, grünlich schwarz, dunkel lauchgrün bis schwarz. Härte zwischen Quarz und Feldspath. Die Krystalle haben äufserlich einen etwas fettartigen Glasglanz, auf dem Bruche erscheinen sie matt. Sie finden sich im Thon- und Talkschiefer der genannten Gegend phorphyrartig eingewachsen. Der Phyllit kommt auf ähnliche Art und in grofser Verbreitung in den Gegenden von Sterling, Goschen, Chesterfield u. s. w., in Nordamerika (Massachusets) vor. *Th. S.*

Oxaläther s. Oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalamid syn. mit Oxamid.

Oxalamylsäure s. saures oxalsaures Amyloxyd.

Oxalessigsäure nennen Dumas und Piria [1]), auf Grund einer eigenthümlichen Betrachtungsweise ihrer chemischen Constitution, die Weinsteinsäure. *H. K.*

Oxalit s. Humboldtit.

Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit doppelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 5, p. 353.

Oxalmethylovinid syn. mit Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsaure Salze).

Oxalsäure. Kleesäure. Sauerkleesäure. Zuckersäure zum Theil. Diese starke Pflanzensäure war im Sauerkleesalz schon früher bemerkt und für Essigsäure oder Weinsäure gehalten. 1773 ward die Säure des Sauerkleesalzes von Savary wieder untersucht, ohne aber die Natur derselben zu erkennen. 1776 stellte Scheele die Zuckersäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker dar, und erkannte später, dass diese Säure identisch sey mit derjenigen, welche er erhielt, indem er Sauerkleesalz durch essigsaures Blei fällte und aus dem Bleisalz die Säure schied. Die Zusammensetzung der Oxalsäure wurde erst 1816 von Döbereiner und später von Berzelius genau bestimmt, nachdem Dulong erkannt hatte, dass die wasserfreien oxalsauren Salze keinen Wasserstoff enthalten.

Das Oxalsäurehydrat ist $HO . C_2O_3$; krystallisirt enthält die Säure noch 2 Aeq. Wasser und ist dann $HO . C_2O_3 + 2HO$. Gerhardt und Gmelin nehmen die Oxalsäure für eine zweibasische Säure, besonders wegen der Leichtigkeit, mit der sie saure Salze und Doppelsalze bildet, sie ist dann $2HO . C_4O_6$, oder nach der von Gmelin angenommenen Bezeichnungsweise ist das Hydrat $C_4H_2O_8$, in welcher Verbindung der Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Die Oxalsäure kommt sehr häufig im Pflanzenreich vor, frei soll sie sich unter den Säuren der Kichererbse (*Cicer arietinum*) finden, meistens kommt sie an Basen gebunden vor, als Kalisalz in Oxalis- und Rumex-Arten; als Natronsalz in Salzsola- und Salicornia-Arten; als Kalksalz in sehr vielen Pflanzen, theils in den Wurzeln wie von Rheum, Valeriana, von Gentiana, Zingiber u. s. w.; theils in Rinden, so in der Chinarinde, im Zimmt, in Eichenrinde u. v. a.; in manchen Blättern, wie in denen der Rosskastanie, dann in vielen Flechten, bei denen der oxalsaure Kalk oft mehr als die Hälfte des Gewichts desselben ausmacht; der oxalsaure Kalk findet sich überhaupt in den Zellen vieler Pflanzen theils gelöst, theils in Krystallen abgeschieden. Er findet sich ferner im menschlichen Harn, namentlich in manchen Krankheiten, auch im Harn einzelner Thiere; dann in Harnsedimenten und in Harnsteinen, im Schleim der Gallenblase bei Menschen und Thieren, in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe. Oxalsaures Eisenoxydul als Humboldtit oder Oxalit kommt in Braunkohlenlagern vor. Oxalsäure wird leicht erhalten als eines der letzten Oxydationsproducte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, ebenso beim vorsichtigen Schmelzen vieler organischer Verbindungen, z. B. Weinsäure, mit Kalihydrat, bei der Oxydation einzelner Substanzen, z. B. Harnsäure, durch Bleihyperoxyd und Manganhyperoxyd oder durch Chlor; in geringer Menge beim Erhitzen von Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure; ferner entsteht sie beim Verwesen von Harnsäure (im Guano); diese Säure bildet sich (nach Gmelin) auch bei der Bereitung von Kalium aus kohlensaurem Kali mit Kohle.

Zur Darstellung der freien Säure ward früher eine Lösung von Sauerkleesalz in heifsem Wasser mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; das weifse unlösliche Salz wird ausgewaschen, und der Niederschlag mit der zur Zersetzung nöthigen Menge von 10fach verdünntem Schwefelsäurehydrat digerirt; auf 100 Theile Sauerkleesalz sind 71 Thle. Schwe-

felsäurehydrat erforderlich. Das die freie Oxalsäure enthaltende Filtrat wird eingedampft, und so die Säure krystallisirt erhalten; durch Umkrystallisiren wird sie von etwa anhängender Schwefelsäure befreit.

Fast alle Oxalsäure wird jetzt wohl durch Oxydation von Zucker erhalten; zur Verwandlung desselben wird diese Substanz mit Salpetersäure erhitzt; ein zu starkes Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure verringert die Ausbeute an Oxalsäure, indem sich mehr Kohlensäure bildet.

1 Thl. reiner trockener Zucker wird in einem langhalsigen Kolben mit $8^1/_4$ Thln. Salpetersäure von 1,38 specifischem Gewicht übergossen; man erwärmt die Lösung, aus welcher sich Stickoxyd und Kohlensäure in reichlicher Menge entwickeln, zuletzt bis zum Kochen, und dampft die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade auf $^1/_6$ ihres Volums ein; beim Erkalten krystallisirt der gröfsere Theil der Oxalsäure. Die Mutterlauge wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Von 100 Zucker werden 58 bis 60 Oxalsäure erhalten (Schlesinger).

Viel vortheilhafter soll das Verfahren von Thompson [1]) seyn, hiernach werden 7 Thle. Zucker mit 46 bis 48 Thln. Salpetersäure (von 1,245 specif. Gew. bei 15^0^C.) übergossen, die Flüssigkeit wird in einem Wasserbade 48 Stunden auf 60^0^ erhitzt; nach zweitägigem Stehen scheidet sich ein grofser Theil der krystallisirten Oxalsäure aus; die Lauge wird dann im Wasserbade eingedampft und krystallisirt; die Menge der erhaltenen Oxalsäure ist fast dieselbe, wie die Menge des verwendeten Zuckers. Die Zersetzung hierbei ist folgende:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Rohrzucker.}} + 7\,NO_5 = 6\,CO_2 + 7\,NO_2 + 2\,HO + \underbrace{3(HO.C_2O_3 + 2\,HO)}_{\text{krystallisirte Oxalsäure.}}$$

Nach anderen Angaben soll beim vorsichtigen Erhitzen von Zucker mit Salpetersäure, von 1,20 bis 1,27, im Wasserbade bei etwa 52^0 von 1 Zucker und 8 bis 9 verdünnter Säure $1^1/_4$ Oxalsäure erhalten werden; ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure soll die Ausbeute von Oxalsäure merkbar erhöhen.

Statt Hutzucker lässt sich im Grofsen vortheilhaft Zuckersyrup oder Stärkezucker verwenden; das rohe Stärkemehl, wie man es durch Waschen von zerriebenen Kartoffeln oder Rostkastanien erhält, wird mit Wasser, welches 8 bis 10 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis alles Stärkemehl in Zucker umgewandelt ist; die Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft bis zu einem specifischen Gewicht von 1,45 (bis eine Gallone 14 bis $14^1/_2$ Pfd. wiegt). Der Zuckersyrup wird dann mittelst Salpetersäure von 1,20 bis 1,27 specif. Gewicht zusammengebracht, und damit im Wasserbade erwärmt. 100 Zuckersyrup sollen 105 bis 110 Oxalsäure geben [2]).

Das Stickoxydgas, welches sich bei dieser Oxydation bildet, kann durch Zusammenbringen mit Luft und Wasser, oder wenn es mit Luft über poröse Körper geleitet wird, wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Der mit Salpetersäure bereiteten Oxalsäure hängen meist noch geringe Spuren dieser Säure an; man lässt die krystallisirte Säure, um

[1]) Buchner's Repertor. f. Pharm. [3] Bd. I, S. 383.

[2]) Chem. Gazette 1852, Mardi 15, p. 112. — Journ. f. prakt. Chem. LVI, S. 173.

sie zu reinigen, in heifser Luft vollständig verwittern, trocknet sie bei 100°, und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Säure enthält zuweilen noch Spuren von Kali- oder Kalksalz beigemengt; um sie davon zu reinigen, wird sie sublimirt; die bei 100° getrocknete Säure wird in einen Kolben gebracht, der in ein Oelbad so weit eingesetzt ist, dass das Oel aufsen etwas höher steht, als das Krystallpulver im Inneren des Kolbens; es wird nun vorsichtig erhitzt, und die Temperatur auf 150° bis 160° erhalten; die Säure sublimirt in feinen Krystallnadeln, die nach dem Absprengen des Kolbenbodens herausgenommen werden; es ist jetzt reines wasserfreies Oxalsäurehydrat, $HO . C_2O_3$.

Die sublimirte Oxalsäure bildet eine weifse, zusammenhängende, krystallinische Masse, oder feine wasserhelle glänzende und harte Krystallnadeln; die feste Säure ist geruchlos, ihre Dämpfe riechen stechend sauer, sie hat einen stark sauren Geschmack, ist bei Mittelwärme schon etwas flüchtig, doch erst bei 135° fängt sie an, ohne zu schmelzen, merkbar zu verdampfen; zwischen 150° und 160° sublimirt sie am schnellsten noch ohne Zersetzung; bei 165° bis 170° zersetzt ein kleiner Theil der Säure sich schon, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und das Sublimat färbt sich etwas gelb. Bei 212° (Turner) schmilzt die Säure, und geräth bei 216° (Schlesinger) in lebhaftes Sieden, ein Theil derselben zersetzt sich hierbei. Bei 222° geht Wasser fort, und bei 227° sublimiren grofse schöne Nadeln, vielleicht wasserfreie Oxalsäure, C_2O_3, die bis jetzt noch nicht bekannt ist; bei 232° zersetzen sich diese Nadeln in gasförmige Producte. Das Oxalsäurehydrat zieht an der Luft schnell Wasser an; die sublimirte Säure erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Wasser, aus wässeriger Lösung krystallisirt die wasserhaltende Säure, $HO . C_2O_3 + 2HO$, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln, aus verdünnterer Lösung beim freiwilligen Verdampfen in grofsen Krystallen des 2- und 1gliedrigen Systems, welche geschobene vierseitige, am Ende gerade abgestumpfte, oder zweiseitig zugespitzte Prismen bilden, das specif. Gewicht derselben ist 1,64 bei 4°; ihre cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,02748.

Die Säure schmeckt stark sauer und röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,9 krystallisirte Säure, bei 12° schon 10,5 Säure, bei 15° — $11\frac{1}{2}$ Säure, siedendes Wasser löst sie fast in jedem Verhältniss auf, da auch der Schmelzpunkt der Krystallwasser enthaltenden Säure nahe bei 100° liegt. Alkohol löst die Säure auch ziemlich leicht, in Aether ist sie wenig löslich. In verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure löst sie sich ohne Zersetzung. In gröfseren Gaben, z. B. 1 Loth, wirkt sie tödtlich, in kleineren Dosen ist sie unschädlich.

Die Säurekrystalle verlieren das Krystallwasser nicht bei 20°, selbst nicht in trockener Luft; in höherer Temperatur, zuletzt auf 100° erwärmt, geben sie es jedoch vollständig ab, und es bleibt das Säurehydrat zurück. Schnell auf 98° bis 100° erhitzt, schmilzt die wasserhaltende Säure und siedet dann schon bei 155°, ohne Abscheidung von Kohle, unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser- und Ameisensäure, von welcher letzten sich 1 Thl. aus 2 Thle. Oxalsäure bilden soll, wenn rasch erhitzt wird (Gay-Lussac):

$$2\,(C_2O_3 \,.\, HO) = 2\,CO_2 + \underbrace{HO \,.\, C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure}}.$$

Die Oxalsäure dient für technische Zwecke, sie wird namentlich in der Kattundruckerei in grofser Menge gebraucht; oxalsaure Thonerde, besser noch freie Oxalsäure, sind vorgeschlagen zur Reinigung des Zuckers vom Kalk, und namentlich zum Fällen des Kalks aus hartem Brunnenwasser, welches als Trinkwasser, zur Speisung von Dampfkesseln oder für andere technische Zwecke verwendet werden soll; dieser Anwendung stellt sich der Preis der Säure und ihre Wirkung auf den thierischen Organismus entgegen. Die Säure dient in der analytischen Chemie zum Erkennen und zum Abscheiden des Kalks.

Verwandlungen der Oxalsäure. 1) Durch Wärme. Es ist oben angeführt, dass die Säure beim raschen Erhitzen theilweise zerfällt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Ameisensäure. Werden die Säuredämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so zerlegt sie sich, ohne Kohle abzuscheiden, vollständig in gasförmige Producte. Die Zersetzung geht in ganz gleicher Weise vor sich, wenn die Säure in Berührung mit Platinschwamm oder Bimsstein erhitzt wird.

2) Durch Sauerstoff. Wässerige Oxalsäure mit Platinmohr in Berührung, oxydirt sich an der Luft langsam zu Kohlensäure.

3) Durch Salpetersäure. Trockenes Oxalsäurehydrat in mäfsig erwärmter, rauchender Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Erkalten heraus. Reinsch hält diese Krystalle, ohne einen Grund dafür nachgewiesen zu haben, für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure. Beim Kochen zersetzt die Salpetersäure die Oxalsäure langsam zu Kohlensäure und Wasser.

4) Durch Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure löst die Oxalsäure ohne sie zu zersetzen. 1 Thl. Oxalsäure, mit 4 Theilen Schwefelsäure von 1,4 specif. Gewicht erhitzt, zersetzt sich erst bei längerem Sieden, bei 134° fängt die Gasentwickelung an; bei 143° ist sie sehr lebhaft und bei 155° hört sie auf, es bilden sich Kohlensäure und Kohlenoxyd und eine geringe Menge Ameisensäure (etwa $^1/_{200}$ der Oxalsäure). Beim Erwärmen von krystallisirter Säure mit Schwefelsäurehydrat erfolgt die Zerlegung bei 110° bis 115°, es bilden sich gleiche Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

5) Durch Phosphorsäure. 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure mit 10 Thln. Phosphorsäure von 1,3 specif. Gewicht zerlegt sich vollständig zwischen 140° und 163°, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und sehr wenig (etwa $^1/_2$ Proc. der Oxalsäure) Ameisensäure.

6) Durch Chlor. Trockenes Chlorgas wird von getrockneter Oxalsäure absorbirt; es bildet sich eine weifse Substanz (vielleicht C_2HO_4Cl?), welche in Berührung mit Wasser sogleich zerfällt in 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Salzsäure. — Die Krystallwasser enthaltende Säure wird durch Chlor sogleich in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt.

7) Durch unterchlorige Säure. Diese oxydirt die Oxalsäure sogleich zu Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor.

8) Durch Brom. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit überschüssigem Kali oder Natron wird durch Brom nicht in der Kälte, aber leicht bei 40° bis 50° zersetzt, es bildet sich Kohlensäure und Brommetall.

9) Durch wässerige Jodsäure und Ueberjodsäure. Die Zersetzung einer wässerigen Lösung von Oxalsäure durch Jodsäure oder Ueberjodsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; Wärme, Licht, die Gegenwart von Platinschwamm oder Kohlenpulver beschleunigen etwas die Zersetzung: es bildet sich Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Jod.

10) Durch Kalium und Natrium. Mit trockener Oxalsäure erhitzt, oxydiren sich diese Metalle unter Feuerentwickelung und Abscheidung von Kohle und Wasserstoff.

11) Durch Kalihydrat oder Barythydrat. Mit diesen Basen im Ueberschuss zerfällt die Säure beim Erhitzen in Wasserstoff und kohlensaures Alkali, ohne dass sich Kohle abscheidet.

12) Durch Baryt. Wasserfreier Baryt, mit trockenem oxalsauren Salz erhitzt, giebt kohlensauren Baryt und Kohlensäure.

13) Durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei. Werden die genannten Hyperoxyde mit wässeriger Oxalsäure zusammengebracht, so bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Metalloxyd.

$$MnO_2 + 2\,C_2O_3 = MnO\,.\,C_2O_3 + CO_2.$$

Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure wird alle Oxalsäure oxydirt, und für jedes Aequivalent der vorhandenen Oxalsäure bilden sich 2 Aeq. Kohlensäure (Braunsteinprobe nach Thomson, und nach Fresenius und Will). Werden 4 Thle. getrocknete Oxalsäure mit 21 Theilen trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben, so kommt die Masse sogleich ins Glühen.

Noch verschiedene andere Oxyde, Uranoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd u. a., werden durch Oxalsäure reducirt, und oxydiren diese zu Kohlensäure, besonders leicht in der Wärme, oder unter Einfluss des Sonnenlichts.

14) Durch Chromsäure und Vanadsäure. Wässerige Oxalsäure wird durch diese Säure zu Kohlensäure oxydirt unter Bildung von Chromoxyd und Vanadoxyd.

15) Durch Quecksilberchlorid. Wird wässerige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusammengebracht, so bilden sich im Tageslicht schnell Kohlensäure, Salmiak und Quecksilberchlorür.

16) Durch Goldchlorid. Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure, besonders beim Kochen, alles Gold unter Entwickelung von Kohlensäure.

17) Durch Platinchlorid und Platinoxyd. Oxalsäure reducirt unter Einwirkung des Sonnenlichts Platinchlorid zu Metall, unter Entwickelung von Kohlensäure (Döbereiner).

18) Durch Iridiumsalmiak. Eine Lösung von Iridiumsalmiak wird durch Oxalsäure im Sonnenlicht zersetzt, unter Abscheidung von metallischem Iridium und Bildung von Kohlensäure (Döbereiner).

19) Durch Gährung. Eine alkalische Lösung der Oxalsäure mit einem Aufguss von Mandelkleie versetzt, geht bald in Gährung über, unter Bildung von kohlensaurem Alkali (Buchner). *Fe.*

Oxalsaure Salze. Sauerkleesaure Salze. Kleesaure Salze. Oxalsaure Salze finden sich häufig im Pflanzenreich, nicht selten im thierischen Organismus, seltener im Mineralreich. Sie werden leicht aus Säure und Base gebildet, denn die Oxalsäure ist eine der stärk-

sten Säuren, sie zersetzt nicht allein die kohlensauren Salzen, sondern oft die Chlormetalle und selbst manche schwefelsanre Salze. Chlorcalcium oder Chlornatrium, mit krystallisirter Oxalsäure gemengt und erhitzt, entwickeln Salzsäure, und beim Glühen bleibt reines kohlensaures Salz im Rückstand. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk wird aller Kalk durch Oxalsäure gefällt. Aus einer heifsen gesättigten Lösung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure mit Chlorkalium, oder Chlornatrium oder Chlorammonium krystallisirt beim Erkalten saures oxalsaures Salz und freie Salzsäure bleibt in der Lösung.

Die oxalsauren Salze sind theils neutrale, theils doppelt saure, theils 4fach saure; es sind nur wenige basische Salze bekannt. In den neutralen oxalsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, in den sauren Salzen verhält er sich meistens wie 1 : 6, zuweilen wie 2 : 9 oder wie 1 : 12. Von den neutralen oxalsauren Salzen der stärksten Basen sind nur die der eigentlichen Alkalien, und zwar ziemlich schwer, in Wasser löslich; die Salze der übrigen Basen lösen sich, mit Ausnahme weniger, nicht in Wasser, auch nur wenig in Salmiaklösung, in Essigsäure oder überschüssiger Oxalsäure, etwas leichter oft in kaustischem oder in kohlensaurem Ammoniak; oder auch in oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, damit Doppelsalze bildend. Sie lösen sich meist auch in Salpetersäure oder Salzsäure.

Die löslichen neutralen und sauren oxalsauren Salze fällen die Kalksalze, selbst den schwefelsauren Kalk, aus neutralen oder schwach sauren Lösungen.

Beim Glühen werden die oxalsauren Salze zersetzt, die oxalsauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlenoxyd, und es bleibt reines, weifses kohlensaures Alkali zurück, höchstens von einer Spur Kohle schwach grau gefärbt, die Kohle rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Unreinigkeit her; die Salze derjenigen Metalloxyde, welche, wie die Magnesia, die eigentlichen Erden, Chromoxyd u. s. w., den Sauerstoff nicht leicht abgeben, dagegen leicht die Kohlensäure verlieren, werden beim Erhitzen zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Zurücklassung von Metalloxyd. Die oxalsauren Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen entweder (wie Blei) ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und werden theilweise reducirt, oder sie geben unter vollständiger Reduction nur Kohlensäure, wie die Salze des Silbers, des Quecksilbers, des Platins, Nickels, Kobalts u. a.

Die oxalsauren Salze werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid und Chromsäure in gleicher Weise zersetzt wie die freie Säure; durch Braunstein und Bleihyperoxyd erst bei Zusatz einer Säure.

Oxalsaures Aethyloxyd. Oxaläther; Kleeäther. $C_4H_5O \cdot C_2O_3$. Dieser Aether ist schon von Bergmann bemerkt, von Thénard aber zuerst rein dargestellt. Er bildet sich, wenn eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol längere Zeit an einem 40^0 bis 50^0 warmen Ort sich selbst überlassen wird (Liebig). Schneller entsteht die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure, oder wenn der Weingeist mit der Oxalsäure in einer engen Glasröhre schnell auf 200^0 erhitzt wird. Auch bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein, also ohne Oxalsäure, soll sich neben Aldehyd eine kleine Menge Oxaläther bilden (Schmidt).

Zur Darstellung des Oxaläthers wird 1 Thl. getrocknete Oxalsäure mit 2 bis 4 Thln. absolutem Alkohol 6 — 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, und zwar in einem Kolben mit einem aufwärtsgehenden 3 Fufs langen Rohr, welches mit nassem Papier umgeben ist, damit der verflüchtigte Weingeist sich dort verdichtet und wieder zurückfliefst. Nachdem dann die Masse eine ölige Beschaffenheit angenommen hat und beim Erkalten keine Oxalsäure mehr aus der Lösung krystallisirt, wird sie aus einer Retorte wie gewöhnlich destillirt. Es geht zuerst Weingeist, dann Aether mit freier Säure über (Gmelin). Durch Schütteln mit Bleioxyd oder kohlensaurem Kalk wird der Aether rein erhalten.

Oder es wird 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure destillirt; hierbei geht zuerst Weingeist und dann gewöhnlich Aether über, später kommt unreiner Oxaläther. Das erste Weingeist haltende Destillat wird ein- oder zweimal zurückgegossen und wieder destillirt. Das Gesammt-Destillat wird schnell mit Wasser geschüttelt, und dieses sogleich wieder abgegossen, alsdann der Aether in einem langhalsigen Kolben mit feingeriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, welche bei 100° ungefähr anfing zu kochen, auf 183° bis 184° gestiegen ist. Es wird hier alle Oxalsäure von Bleioxyd gebunden, während der gewöhnliche Aether und Weingeist verdampfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird rectificirt.

Nach Chancel wird am reichlichsten Oxaläther erhalten, wenn man getrocknete Oxalsäure in einem passenden Gefäfs auf 180° bis 200° erhitzt, und dann tropfenweise absoluten Alkohol hinzufliefsen lässt. Der Aether wird wie angegeben gereinigt. Von 100 Thln. Oxalsäure erhält man 80 Thle. Aether.

Das reine oxalsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von schwach gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack, sein specif. Gewicht bei 7° ist 1,09; es siedet bei 184°, seine specif. Wärme beträgt 0,457; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,0, was einer Verdichtung auf 2 Volumen entspricht. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt; in Wasser löst sie sich in sehr geringer Menge; mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich langsam in der Kälte; schnell beim Erhitzen, indem sich Oxalsäure und Weingeist bilden. Wässerige Alkalien, auch Kalk- und Barytwasser zersetzen den Oxaläther rasch, es bildet sich oxalsaures Salz und Weingeist, oder falls wenig Alkali vorhanden war, ätheroxalsaures Salz. Auf erhitzten Kali-Kalk gebracht, zerfällt der Aether, es bildet sich essigsaures und kohlensaures Salz, und Wasserstoffgas entweicht. Trockenes Ammoniakgas zerlegt den Aether unter Bildung von oxaminsaurem Aethyloxyd oder Oxamethan (s. Oxaminsaure Salze) und Weingeist; wässeriges Ammoniak darauf einwirkend, giebt Oxamid und Weingeist.

Natrium und Kalium zerlegen das reine oxalsaure Aethyloxyd in der Wärme, wobei sich Kohlenoxydgas mit wenig Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt; aus der rothen syrupdicken Masse, welche sich gebildet hat, scheidet sich bei Zusatz von Wasser kohlensaures Aethyloxyd (s. d. Art. Bd. IV, S. 471) als eine farblose Flüssigkeit ab, während in der alkalischen Lösung Nigrinsäure (s. d. Art.) sich findet.

Wird Chlor längere Zeit durch Oxaläther geleitet, welcher im Wasserbade erwärmt, gleichzeitig aber auch dem directen Sonnenlicht

sten Säuren, sie zersetzt nicht allein die kohlensauren Salzen, sondern oft die Chlormetalle und selbst manche schwefelsanre Salze. Chlorcalcium oder Chlornatrium, mit krystallisirter Oxalsäure gemengt und erhitzt, entwickeln Salzsäure, und beim Glühen bleibt reines kohlensaures Salz im Rückstand. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kalk wird aller Kalk durch Oxalsäure gefällt. Aus einer heifsen gesättigten Lösung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure mit Chlorkalium, oder Chlornatrium oder Chlorammonium krystallisirt beim Erkalten saures oxalsaures Salz und freie Salzsäure bleibt in der Lösung.

Die oxalsauren Salze sind theils neutrale, theils doppelt saure, theils 4fach saure; es sind nur wenige basische Salze bekannt. In den neutralen oxalsauren Salzen beträgt der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem Sauerstoff der Basis, in den sauren Salzen verhält er sich meistens wie 1 : 6, zuweilen wie 2 : 9 oder wie 1 : 12. Von den neutralen oxalsauren Salzen der stärksten Basen sind nur die der eigentlichen Alkalien, und zwar ziemlich schwer, in Wasser löslich; die Salze der übrigen Basen lösen sich, mit Ausnahme weniger, nicht in Wasser, auch nur wenig in Salmiaklösung, in Essigsäure oder überschüssiger Oxalsäure, etwas leichter oft in kaustischem oder in kohlensaurem Ammoniak; oder auch in oxalsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, damit Doppelsalze bildend. Sie lösen sich meist auch in Salpetersäure oder Salzsäure.

Die löslichen neutralen und sauren oxalsauren Salze fällen die Kalksalze, selbst den schwefelsauren Kalk, aus neutralen oder schwach sauren Lösungen.

Beim Glühen werden die oxalsauren Salze zersetzt, die oxalsauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlenoxyd, und es bleibt reines, weifses kohlensaures Alkali zurück, höchstens von einer Spur Kohle schwach grau gefärbt, die Kohle rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Unreinigkeit her; die Salze derjenigen Metalloxyde, welche, wie die Magnesia, die eigentlichen Erden, Chromoxyd u. s. w., den Sauerstoff nicht leicht abgeben, dagegen leicht die Kohlensäure verlieren, werden beim Erhitzen zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd und Zurücklassung von Metalloxyd. Die oxalsauren Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen entweder (wie Blei) ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und werden theilweise reducirt, oder sie geben unter vollständiger Reduction nur Kohlensäure, wie die Salze des Silbers, des Quecksilbers, des Platins, Nickels, Kobalts u. a.

Die oxalsauren Salze werden durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Goldchlorid und Chromsäure in gleicher Weise zersetzt wie die freie Säure; durch Braunstein und Bleihyperoxyd erst bei Zusatz einer Säure.

Oxalsaures Aethyloxyd. Oxaläther; Kleeäther. $C_4H_5O \,.\, C_2O_3$. Dieser Aether ist schon von Bergmann bemerkt, von Thénard aber zuerst rein dargestellt. Er bildet sich, wenn eine Lösung von Oxalsäure in Alkohol längere Zeit an einem 40° bis 50° warmen Ort sich selbst überlassen wird (Liebig). Schneller entsteht die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure, oder wenn der Weingeist mit der Oxalsäure in einer engen Glasröhre schnell auf 200° erhitzt wird. Auch bei der Destillation von Alkohol und Schwefelsäure mit Braunstein, also ohne Oxalsäure, soll sich neben Aldehyd eine kleine Menge Oxaläther bilden (Schmidt).

Zur Darstellung des Oxaläthers wird 1 Thl. getrocknete Oxalsäure mit 2 bis 4 Thln. absolutem Alkohol 6 — 8 Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, und zwar in einem Kolben mit einem aufwärtsgehenden 3 Fufs langen Rohr, welches mit nassem Papier umgeben ist, damit der verflüchtigte Weingeist sich dort verdichtet und wieder zurückfliefst. Nachdem dann die Masse eine ölige Beschaffenheit angenommen hat und beim Erkalten keine Oxalsäure mehr aus der Lösung krystallisirt, wird sie aus einer Retorte wie gewöhnlich destillirt. Es geht zuerst Weingeist, dann Aether mit freier Säure über (Gmelin). Durch Schütteln mit Bleioxyd oder kohlensaurem Kalk wird der Aether rein erhalten.

Oder es wird 1 Thl. saures oxalsaures Kali mit 1 Thl. Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure destillirt; hierbei geht zuerst Weingeist und dann gewöhnlich Aether über, später kommt unreiner Oxaläther. Das erste Weingeist haltende Destillat wird ein- oder zweimal zurückgegossen und wieder destillirt. Das Gesammt-Destillat wird schnell mit Wasser geschüttelt, und dieses sogleich wieder abgegossen, alsdann der Aether in einem langhalsigen Kolben mit feingeriebener Bleiglätte gekocht, bis der Siedpunkt der Flüssigkeit, welche bei 100° ungefähr anfing zu kochen, auf 183° bis 184° gestiegen ist. Es wird hier alle Oxalsäure von Bleioxyd gebunden, während der gewöhnliche Aether und Weingeist verdampfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird rectificirt.

Nach Chancel wird am reichlichsten Oxaläther erhalten, wenn man getrocknete Oxalsäure in einem passenden Gefäfs auf 180° bis 200° erhitzt, und dann tropfenweise absoluten Alkohol hinzufliefsen lässt. Der Aether wird wie angegeben gereinigt. Von 100 Thln. Oxalsäure erhält man 80 Thle. Aether.

Das reine oxalsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von schwach gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack, sein specif. Gewicht bei 7° ist 1,09; es siedet bei 184°, seine specif. Wärme beträgt 0,457; das specif. Gewicht des Dampfes ist = 5,0, was einer Verdichtung auf 2 Volumen entspricht. Die Verbindung löst sich leicht in Aether und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt; in Wasser löst sie sich in sehr geringer Menge; mit Wasser in Berührung, zersetzt sie sich langsam in der Kälte; schnell beim Erhitzen, indem sich Oxalsäure und Weingeist bilden. Wässerige Alkalien, auch Kalk- und Barytwasser zersetzen den Oxaläther rasch, es bildet sich oxalsaures Salz und Weingeist, oder falls wenig Alkali vorhanden war, ätheroxalsaures Salz. Auf erhitzten Kali-Kalk gebracht, zerfällt der Aether, es bildet sich essigsaures und kohlensaures Salz, und Wasserstoffgas entweicht. Trockenes Ammoniakgas zerlegt den Aether unter Bildung von oxaminsaurem Aethyloxyd oder Oxamethan (s. Oxaminsaure Salze) und Weingeist; wässeriges Ammoniak darauf einwirkend, giebt Oxamid und Weingeist.

Natrium und Kalium zerlegen das reine oxalsaure Aethyloxyd in der Wärme, wobei sich Kohlenoxydgas mit wenig Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffgas entwickelt; aus der rothen syrupdicken Masse, welche sich gebildet hat, scheidet sich bei Zusatz von Wasser kohlensaures Aethyloxyd (s. d. Art. Bd. IV, S. 471) als eine farblose Flüssigkeit ab, während in der alkalischen Lösung Nigrinsäure (s. d. Art.) sich findet.

Wird Chlor längere Zeit durch Oxaläther geleitet, welcher im Wasserbade erwärmt, gleichzeitig aber auch dem directen Sonnenlicht

ausgesetzt ist, so tritt zuerst Entwickelung von Salzsäure ein, nach und nach wird die Flüssigkeit dicker, syrupartig, und endlich (bei 250 Gramme Aether nach 90 Stunden) fängt die Bildung von Krystallen an. Haben sich hinlänglich Krystalle gebildet, so wird die noch anhängende Flüssigkeit abgegossen, und wieder für sich mit Chlor behandelt, bis die ganze Masse krystallisirt ist.

Diese Krystalle sind der Zusammensetzung nach oxalsaures Aethyloxyd, in welchem der Wasserstoff des Aethyloxyds durch Chlor ersetzt ist. Wenn man hier noch das Aethyl als vorhanden annehmen kann, so ist es:

Fünffach-gechlortes oxalsaures Aethyloxyd. Dieser Aether ist von Malaguti 1840 entdeckt, er nannte ihn Chloroxaläther, richtiger Oxalchloräther, Perchloroxalvinester (Gmelin) Ueberchloroxalalkohol (Gerhardt); seine Zusammensetzung ist $C_4 Cl_5 O \cdot C_2 O_3$. — Um die bei Einwirkung von Chlor auf Oxaläther erhaltenen noch unreinen Krystallen von der anhängenden, ölartigen Flüssigkeit zu reinigen, werden sie zwischen Papier gepresst, und so lange mit essigsaurem Methyloxyd abgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr merkbar sauer ist, worauf der Rückstand wieder abgepresst wird. Das essigsaure Methyloxyd ist zum Abwaschen deswegen allein anwendbar, weil es die Krystalle weniger leicht zersetzt, als andere Lösungsmittel. Man kann den Oxaläther dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung lassen, auf einem Filter auswaschen und über Schwefelsäure im Vacuum trocknen.

Der Chloroxaläther bildet farblose, geruch- und geschmacklose, neutrale krystallinische Blättchen, frisch bereitet sind sie durchsichtig, werden aber bald weifs und undurchsichtig. Die Verbindung wird an feuchter Luft nach und nach sauer und rauchend und zuletzt flüssig; sie ist nicht in Wasser löslich, von Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol und und Terpentinöl wird sie sogleich zersetzt, Aether und Essigäther wirken langsam ein, essigsaures Methyloxyd zersetzt sie am wenigsten.

Verwandlungen des fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyds. 1) Durch Wärme. Für sich schmilzt der Chloroxaläther bei 144°, unter anfangender Zersetzung, besonders wenn mehr als $1/3$ Gramm auf ein Mal genommen ist; bei 280° in einer Retorte erhitzt, zersetzt er sich fast vollständig, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Phosgengas ($C \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right.$), und es destillirt Chloraldehyd ($C_4 Cl_4 O_2$) nebst wenig unzersetztem Chloroxaläther über. Dieselbe Zersetzung, wie beim Erhitzen, erleidet diese Verbindung schon beim Aufbewahren für sich, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren.

2) Durch Wasser. An feuchter Luft zerfliefst der Aether zu einer sauren rauchenden Flüssigkeit.

3) Durch Alkohol. Wenn Alkohol mit Chloroxaläther zusammengebracht wird, so tritt rasch Zersetzung ein, es bilden sich hierbei 7 bis 8 verschiedene Producte, deren relative Menge ganz wechselt nach Stärke und Menge des angewendeten Alkohols, nach Dauer der Einwirkung und der Temperatur dabei. Bei dieser Zersetzung tritt ein schwaches Aufbrausen ein, es entwickelt sich Kohlenoxyd, oft mit Spuren von Kohlensäure, und meist mit Chloräthyl, wobei der Chloroxaläther verschwindet und sich eine gelbliche Flüssigkeit bildet; die alkoholische Lösung enthält einen neuen Körper, den Malaguti als wasserfreie Chlor-

ätheroxalsäure bezeichnet, welche sich bei Zusatz von Wasser mit etwas Chloroxaläther abscheidet; in der wässerigen Flüssigkeit bleibt dann wasserhaltende Chlorätheroxalsäure, Oxalsäure und Salzsäure gelöst.

Wasserfreie Chlorätheroxalsäure. Chloroxäthid (Gmelin). Dieser ölartige Körper ist 1840 von Malaguti entdeckt. Seine Zusammensetzung ist $C_8 Cl_5 O_7$, d. i. $C_4 Cl_5 O + 2 C_2 O_3$? Er fällt aus der alkoholischen Lösung des Chloroxaläthers bei Zusatz von Wasser nieder; er wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, so lange sich darin noch Salzsäure oder Oxalsäure lösen, und wird dann unter der Luftpumpe getrocknet. Die Chlorätheroxalsäure bildet ein blassgelbes Oel, von weinartigem Geruch und zuerst süfsem, hinterher schwach bitterem Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 1,34 bei 17°; es reagirt neutral, siedet bei 200°, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen. In Alkohol und Aether ist der Körper in allen Verhältnissen löslich, im Wasser ist er unlöslich, wird aber bei längerem Stehen damit zersetzt, und die Flüssigkeit reagirt dann sauer, ohne jedoch nun Oxalsäure oder Salzsäure zu enthalten. Durch Einwirkung von gasförmigem oder flüssigem Ammoniak zerlegt er sich unter Bildung von Chloroxamethan. Wässeriges Kali und Natron lösen die wasserfreie Chlorätheroxalsäure in der Kälte unter Bildung von chlorätheroxalsaurem Alkali, beim Sieden unter Bildung von oxalsaurem Alkali und Chlormetall, und von einem Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$, d. i. eine gechlorte Aepfelsäure ist:

$$\underbrace{C_8 Cl_5 O_7}_{\text{Chlorätheroxalsäure.}} + 3 KO = 3 KCl + 2 C_2 O_3 + C_4 Cl_2 O_4$$

4) Durch Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpentinöl wird der Chloroxaläther sogleich zersetzt; die Producte sind wahrscheinlich analog den durch Weingeist entstehenden.

5) Durch Ammoniakgas. Trocknes Ammoniakgas wird von trocknem Chloroxaläther unter Wärmeentwickelung absorbirt, wobei sich ein weifser Nebel und ein übelriechender Rauch bildet. Wird der mit Ammoniakgas gesättigte Aether in kochendem Wasser gelöst, so scheiden sich zuerst prismatische Nadeln von Chloroxamethan ab, die Flüssigkeit enthält Salmiak und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, eines Amids, welches sich erst nach längerer Zeit abscheidet.

Chloroxamethan oder oxaminsaures, fünffach gechlortes Aethyloxyd, das krystallinische Zersetzungsproduct des Chloroxaläthers durch Ammoniakgas ist 1840 von Malaguti entdeckt; für seine Zusammensetzung ist die empirische Formel gegeben: $C_8 H_2 Cl_5 N O_6$, d. i. $C_4 Cl_5 O + (C_2 O_3 \,.\, NH_2 C_2 O_2)$ oder fünffach gechlorter Aether verbunden mit Oxaminsäure.

Dieser Körper bildet weifse süfs schmeckende Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol oder Aether löslich sind. Er schmilzt bei 134°, sublimirt aber gröfstentheils ehe er schmilzt, er siedet erst über 200°. Beim Kochen mit Kali wird er unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak zersetzt, es bildet sich oxalsaures Kali, Chlorkalium und ein chlorhaltendes, aber nicht auf salpetersaures Silberoxyd reagirendes Salz, dessen Säure wahrscheinlich $C_4 Cl_2 O_4$ ist. Im flüssigen Ammoniak löst sich das Chloroxamethan im Verlauf einiger Tage, indem sich chlorätheroxalsaures Ammoniak bildet, wobei weder oxalsaures Ammoniak noch Chlorammonium entsteht.

Der oxaminsaure fünffach gechlorte Aether nimmt hier unter Einfluss des Ammoniaks 2 Aeq. Wasser auf:

$$\underbrace{C_4Cl_5O\ .\ (C_2O_3\ .\ NH_2\ .\ C_2O_2)}_{\text{Chloroxamethan.}} + 2\,HO = NH_4O\ .\ \underbrace{C_8Cl_5O_7}_{\text{Chlorätheroxalsäure.}}$$

Die in dem gebildeten Ammoniaksalz enthaltene neue Säure ist die Chlorätheroxalsäure, Chloroxalweinsäure, d.i. $HO.C_2O_3 + C_4Cl_5O\ .\ C_2O_3$. Diese Säure ist von Malaguti 1840 entdeckt, ihre Zusammensetzung ist $HO\ .\ C_8Cl_5O_7$. Sie bildet sich bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Chloroxamethan, oder wenn Malaguti's wasserfreie Chlorätheroxalsäure mit wässerigen fixen Alkalien behandelt wird, oder bei der Zersetzung von Oxalchloräther durch Zusammenbringen mit Weingeist. Zur Darstellung der Säure wird das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroxamethan erhaltene chlorätheroxalsaure Ammoniak in Lösung mit einer bestimmten Menge von kohlensaurem Natron versetzt, und die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, zuletzt unter der Luftpumpe eingetrocknet; der in Wasser gelöste Rückstand wird dann mit der zur Sättigung des zugesezten kohlensauren Natrons nöthigen Menge Schwefelsäure zersetzt, und von Neuem eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, wobei die freie Chlorätheroxalsäure sich löst, die beim Verdampfen der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln krystallisirt. Auf die Zunge gebracht, macht sie starkes Brennen und einen weifsen Fleck, ebenso bewirkt sie auf der Hand einen starken Schmerz und Zerstörung der Oberhaut; die Säure ist sehr zerfliefslich; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; sie schmilzt bei niedriger Temperatur. Kohlensaure Salze werden durch die Säure unter Aufbrausen zerlegt und es bilden sich chlorätheroxalsaure Salze.

Das chlorätheroxalsaure Ammoniak: $NH_4O\ .\ C_8Cl_5O_7$, das Salz, welches von Malaguti entdeckt, durch Auflösen von Chloroxamethan in wässerigem Ammoniak sich bildet, wird durch Abdampfen dieser Lösung unter der Luftpumpe erhalten. Es ist eine weifse krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Masse, schmeckt bitter, zerfliefst an der Luft und wird gelblich, beim Verdampfen unter der Luftpumpe wird es wieder weifs. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, die Lösung reagirt sauer. Es lässt sich ohne Veränderung schmelzen; stärker bis zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich, ohne Ammoniak zu entwickeln und bildet dicke, nach Essigsäure riechende Nebel.

5) Durch flüssiges Ammoniak. Wird flüssiges Ammoniak auf Chloroxaläther gegossen, so ist die Einwirkung so heftig, dass alles umhergeschleudert wird. Lässt man den Aether langsam in das Ammoniak fallen, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor. Es bildet sich Oxamid, Chloroxamethan, Salmiak und ein weifses Ammoniaksalz, dessen Säure Chlor enthält.

6) Durch fixe Alkalien. Eine kochende Lösung von Kali oder Natron zersetzt den Chloroxaläther vollständig, es bildet sich oxalsaures Salz, Chlormetall und ein organisches saures zerfliefsliches Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, nicht auf Silbersalz reagirt, nach dem Glühen aber Chlormetall hinterlässt. Wenn hierbei, unter Abscheidung der Oxalsäure, das Kali 3 Aeq. Chlor, wie Malaguti nachgewiesen hat, aus dem Aether aufnimmt, um Chlorkalium zu bilden, und also 3 Aeq. Sauerstoff dafür abgiebt, so muss sich eine Säure von der Zusam-

mensetzung $C_4 Cl_2 O_4$ bilden; diese Säure ist noch nicht rein dargestellt.

Saures oxalsaures Aethyloxyd syn. mit Aetheroxalsäure. S. Bd. I, S. 122.

Oxalsaures Ammoniak. a) Neutrales Salz: $NH_4O . C_2O_3 + 2HO$. Das Salz bildet sich beim Verdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten langen Säulen, sein specif. Gewicht ist 1,50, es schmeckt dem Salmiak ähnlich, reagirt neutral; seine cubische Ausdehnung beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt 0,00876. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, dagegen in etwa 20 Thln. Wasser; beim Lösen in siedendem Wasser verliert es schon ein wenig Ammoniak und röthet dann Lackmus. In warmer Luft verliert das Salz Krystallwasser und verwittert; stärker erhitzt, zerlegt es sich unter theilweiser Schmelzung, es bildet sich Oxamid (etwa 4 bis 5 Proc.), sehr wenig Oxaminsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, kohlensaures Ammoniak und etwas Cyan. — Krystallisirtes oxalsaures Ammoniak, in einem verschlossenen Glasrohr auf 220° erhitzt, verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak und Kohlenoxydgas.

b) Zweifach saures Salz: $NH_4O . C_2O_3 + HO . C_2O_3 + 2aq$. Wird die Lösung des neutralen Salzes mit etwas Oxalsäure oder mit Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich das saure Salz krystallinisch ab. Es hat ein specif. Gewicht von 1,613 beim Erwärmen von 0° bis 100° vermehrt sich sein Volum um 0,0137. Es ist schwerer löslich in Wasser als das neutrale Salz, die Lösung schmeckt sauer. Die Krystalle verwittern an heifser Luft und schmelzen beim stärkeren Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Wird das trockene Salz auf 220° bis 230° Grad erhitzt, so wird es teigartig und bläht sich in Folge der Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, es bildet sich ein saures Destillat, welches Ameisensäure und Oxamid enthält. Bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, und im Rückstand findet sich dann Oxaminsäure.

c) Vierfach saures Salz: $NH_4O . C_2O_3 + 3 (HO . C_2O_3) + aq$. 1 Theil Oxalsäure wird genau mit Ammoniak neutralisirt und darauf werden der Lösung noch 3 Theile Oxalsäure zugesetzt; nach dem Auflösen in der Wärme und Erkalten krystallisirt das Salz oft in grofsen Krystallen des 1 und 1gliedrigen Systems. Es hat ein specif. Gewicht von 1,652; von 0° bis 100° erwärmt dehnt es sein Volum um 0,0143 aus. Die Krystalle lösen sich leicht in heifsem Wasser, die Lösung reagirt sehr sauer. Bei 100° verlieren die Krystalle 4 Aeq. (15,5 Proc.) Wasser.

Oxalsaures Amyloxyd. Oxamylol. Oxalmylester: $C_{10}H_{11}O . C_2O_3$. Diese Verbindung ist 1844 von Balard entdeckt. Sie bildet sich bei Einwirkung von Fuselöl auf Oxalsäure, oder wenn Oxalchlormethyläther mit Fuselöl in Berührung kommt (Cahours).

Wenn Fuselöl mit einem grofsen Ueberschuss von Oxalsäure erhitzt wird, so bildet sich zu unterst eine Schicht von wässeriger Oxalsäure, darüber findet sich eine saure ölige Schicht, die über kohlensaurem Kalk destillirt wird, wobei das bei 260° Uebergehende als Oxalamyläther besonders aufgefangen und dann für sich rectificirt wird.

Dieser Aether ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümli-

chem starken Wanzengeruch, er siedet bei 260° bis 262°, seine Dampfdichte ist 8,4; er ist löslich in Alkohol und Aether.

Wasser, noch schneller fixe Alkalien zersetzen den Oxalamyläther in Oxalsäure und Fuselöl; trockenes Ammoniakgas zerlegt sich damit unter Bildung von oxaminsaurem Amyloxyd (Oxamylan) und Fuselöl; wässeriges Ammoniak giebt Fuselöl und Oxamid. Mit Cyankalium destillirt, bildet sich Cyanamyl und oxalsaures Kali.

Saures oxalsaures Amyloxyd; Amyloxalsäure siehe Amyloxydoxalsäure Suppl. S. 176.

Oxalsaures Antimonoxyd: $SbO_3 . 2C_2O_3 + HO$. Aus Antimonchlorid durch Zusatz von Wasser oder von wässerigem kohlensaurem Ammoniak gefälltes Antimonoxyd verwandelt sich beim Kochen mit wässeriger Oxalsäure in krystallinisches oxalsaures Antimonoxyd. Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn die Lösung des oxalsauren Antimonoxyd-Kalis mit Salzsäure, Weinsäure oder mit Oxalsäure versetzt wird.

Das oxalsaure Antimonoxyd ist ein krystallinisches Pulver, es ist unlöslich in Wasser, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt, welches ihm Oxalsäure entzieht.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali: $3KO, SbO_3 . 7C_2O_3 + 8HO$. Das Salz bildet sich, wenn eine Lösung von Sauerkleesalz mit auf nassem Wege dargestelltem Antimonoxyd gekocht wird. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, ist ziemlich löslich in Wasser, wird aber durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt. Alkalien wie Mineralsäuren fällen die wässerige Lösung.

Oxalsaurer Baryt. Neutrales Salz: $BaO . C_2O_3 + HO$. Das Salz fällt nieder, wenn Oxalsäure mit Barytwasser neutralisirt, oder wenn ein lösliches neutrales oxalsaures Salz mit Chlorbaryum gefällt wird. Es ist ein weifses geschmackloses Pulver, welches sich in 200 Theilen kaltem Wasser löst, es ist nicht löslicher in der Wärme; bei Gegenwart von Salmiak löst es sich schon in der Kälte leichter. Es verliert bei 100° nicht sein Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird es zersetzt unter Bildung von kohlensaurem Baryt.

Saures Salz: $BaO . C_2O_3 + HO . C_2O_3 + aq$. Der saure oxalsaure Baryt bildet sich, wenn Barytsalz mit überschüssiger wässeriger Oxalsäure gemischt wird. Bringt man gleiche Volumina heifs gesättigter Lösungen von Oxalsäure und von Chlorbaryum zusammen, so scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Salz in spitzen rhombischen Tafeln ab, welche die angegebene Zusammensetzung haben. Das Salz löst sich in 336 Thln. Wasser von 15°, durch heifses Wasser, so wie durch Ammoniak wird es zersetzt. Beim Erhitzen für sich verliert das Salz sein Wasser erst bei 170°, und bei 200° geht Oxalsäure fort.

Oxalsaure Beryllerde bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Beryllerde und Oxalsäure als eine gummiartige Masse zurück, die von allen Salzen der Beryllerde den süfsesten Geschmack hat.

Oxalsaures Bleioxyd. Neutrales Salz: $PbO . C_2O_3$. Das oxalsaure Bleioxyd scheidet sich aus löslichen Bleisalzen, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Salze hinzugesetzt werden, als ein weifses Pulver ab. Das Salz löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Zusatz von reinem oder kohlensaurem Ammoniak; nach Zusatz von salpetersaurem oder bernsteinsaurem Ammoniak oder Chlorammonium ist es in kochendem Wasser etwas löslich; es löst sich wenig in Essigsäure und wässeriger

Oxalsäure, leichter in Salpetersäure. Beim Erhitzen wird das oxalsaure Bleioxyd zersetzt, es entwickelt Kohlensäure und Kohlenoxyd im Volumenverhältniss wie 3 : 1, und es bleibt Bleioxydul zurück.

Basisches Salz: $3 PbO . C_2O_3$. Um es darzustellen, wird eine Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak mit Bleiessig gefällt, oder das neutrale oxalsaure Blei wird mit Bleiessig gekocht. So erhalten bildet es ein weifses Pulver. Wird Oxamid mit salpetersaurem Bleioxyd gekocht, so scheidet sich das basische Salz in weifsen glänzenden Blättchen ab. — Das Salz nimmt an der Luft schnell Kohlensäure auf, durch verdünnte Säuren, so wie durch Kochen mit salpetersaurem Bleioxyd wird es in neutrales Salz verwandelt.

Oxalsaures Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd. Neutrales Salz: $PbO . C_2O_3 + PbO . NO_5 + 2 HO$. Dieses Salz entsteht beim Kochen einer concentrirten Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit oxalsaurem Bleioxyd, oder wenn oxalsaures Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst wird. Es krystallisirt beim Erkalten in weifsen glänzenden Blättern oder Tafeln, zuweilen in Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser; durch mehr Wasser wird es zersetzt, in der Kälte langsam, beim Kochen sehr schnell, indem sich fast alles salpetersaures Salz löst, das oxalsaure Blei aber zurückbleibt. Das Salz verliert bei 100° kein Krystallwasser, erst bei 262° geht dieses fort; bei 300° entwickeln sich Dämpfe von salpetriger Säure, und bei stärkerem Erhitzen wird das Salz vollständig zersetzt.

Basisches Salz: $3 PbO . C_2O_3 + 3 (PbO . NO_5) + 3 HO$. Das basische Salz bildet sich, wenn basisch-oxalsaures Bleioxyd mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Bleioxyd in 2 Thln. Wasser nicht zu lange gekocht wird; oder wenn Oxamid mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak gekocht wird, es scheidet sich dann während des Kochens in weifsen glänzenden Krystallkörnern ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden, um sie rein zu erhalten.

Oxalsaures Cadmiumoxyd ist ein weifses, in Wasser, auch bei überschüssiger Oxalsäure unlösliches Pulver.

Oxalsaures Ceroxydul: $CeO . C_2O_3 + 3 HO$. Oxalsäure und oxalsaure Alkalien fällen aus Ceroxydulsalzen oxalsaures Ceroxydul, ein weifses Pulver, welches sich nicht in Wasser und wässeriger Oxalsäure löst, in warmer Salpetersäure ist es löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus dieser Lösung. Beim Erwärmen verliert es nur schwierig das Krystallwasser, selbst bei 260° nicht vollständig. Beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt ein schwarzes Pulver, das an der Luft zu Ceroxyd verbrennt.

Das oxalsaure Ceroxydul bildet mit oxalsaurem Kali ein in Wasser unlösliches Doppelsalz.

Oxalsaures Chromoxyd bildet sich beim Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger Oxalsäure; die Lösung ist roth wie Kirschensaft, sie enthält violettes Salz; beim freiwilligen Verdampfen bleibt eine amorphe, schwarze, glasähnliche Masse zurück, welche an den Kanten mit violett-rother Farbe durchscheint. Wird die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so wird sie grün, nach dem Erkalten wird sie wieder kirschroth; kochend eingedampft, bleibt ein grünes Salz zurück. Das oxalsaure Chromoxyd löst sich in Wasser, es wird durch Kalkwasser

und Ammoniak gefällt, in der Hitze auch durch Kali; Chlorkalk zersetzt das Salz durch Oxydation von Chromoxyd zu Chromsäure, wobei dann oxalsaurer Kalk sich abscheidet; Chlorcalcium und andere Kalksalze fällen nicht die Oxalsäure des oxalsauren Chromoxyds, oder selbst aus concentrirten Lösungen nur unvollständig, weil sich hier immer ein etwas lösliches Doppelsalz bildet.

Die oxalsauren Alkalien bilden nämlich mit oxalsaurem Chromoxyd Doppelsalze; diese Verbindungen enthalten zum Theil 1 Aeq. oxalsaures Alkali auf 1 Aeq. oxalsaures Chromoxyd, ihre Zusammensetzung ist dann $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + MO . C_2O_3$. Eine andere Reihe der Doppelsalze enthält auf die gleiche Menge Chromoxydsalz die dreifache Menge oxalsaures Alkali: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(MO . C_2O_3)$. Die erstere Reihe giebt meist rothe, die zweite Reihe meist blaue Salze. Alle diese Salze enthalten violettes Chromoxydsalz, welches beim Erhitzen der Lösung in das grüne Salz übergeht; beim Abdampfen der gelösten rothen und blauen Salze bei höherer Temperatur wird ein grünes nicht krystallisirendes, beim Trocknen zerspringendes Salz erhalten, welches beim Auflösen in Wasser und freiwilligem Verdampfen dann wieder in die krystallisirbare roth oder blau gefärbte Modification übergeht.

Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 8HO$. Durch Auflösen von oxalsaurem Chromoxyd in oxalsaurem Ammoniak. Das Salz krystallisirt in granatrothen, sehr glänzenden Krystallen, sie verwittern beim Erwärmen und werden dabei heller roth. Sie lösen sich schon ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser.

Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NH_4O . C_2O_3) + 6HO$. Die Lösung von doppeltsaurem oxalsauren Ammoniak wird mit Chromoxydhydrat gesättigt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bilden sich blaue Schuppen und Blättchen, welche sich schon in $1^1/_3$ Thl. Wasser bei 15^0, noch leichter bei höherer Temperatur lösen. Bei 100^0 verlieren sie Krystallwasser und werden hellblau.

Oxalsaurer Chromoxyd-Baryt: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 18HO$ oder zuweilen $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 2(BaO . C_2O_3) + 12HO$. Concentrirte Lösungen von oxalsaurem Chromoxyd oder oxalsaurem Chromoxyd-Kali oder Ammoniaksalz werden durch Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag ist dieses Doppelsalz. Wird eine gesättigte Lösung von blauem oxalsauren Chromoxyd-Ammoniak mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt, so bilden sich seideglänzende, dunkelviolette Nadeln von der angegebenen Zusammensetzung, die sich kaum in kaltem, und erst in 30 Thln. kochendem Wasser lösen; Kali zersetzt die Lösung des Salzes unter Abscheidung von Chromoxydhydrat und Bildung von oxalsaurem Kali.

Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(PbO . C_2O_3) + 15HO$. Wird die Lösung von blauem oxalsauren Chromoxyd-Kali mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so scheidet sich das Salz von der angegebenen Zusammensetzung als blaugrauer Niederschlag ab; bei 100^0 verliert es noch nichts an Gewicht. Der noch feuchte Niederschlag löst sich in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab.

Wird eine Lösung von rothem oxalsauren Chromoxyd-Kali mit

essigsaurem Blei versetzt, so bildet sich auch ein blaugrauer Niederschlag, der sich aber bald wieder in der Flüssigkeit löst.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 8HO$. Eine wässerige Lösung von 4fach oxalsaurem Kali, oder eine Lösung von 146 Thln. Sauerkleesalz und 126 Thln. Oxalsäure wird mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt. Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 55 Thln. Oxalsäure versetzt; es entwickelt sich Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz ab.

Die Zersetzung ist folgende:

$$\underbrace{KO . 2\,CrO_3}_{\text{Saures chroms. Kali.}} + \underbrace{7\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}} = \underbrace{Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + KO . C_2O_3}_{\text{Doppelsalz.}} + 6CO_2.$$

Das Salz krystallisirt in feinen Flittern und Nadeln, oder beim freiwilligen Verdampfen der Lösung in Körnern oder Tafeln. Die Krystalle sind bei reflectirtem wie bei durchfallendem Licht dunkelroth. Das Salz löst sich in 10 Thln. kaltem, in jeder Menge kochenden Wassers. Die nicht zu concentrirte Lösung ist kirschroth, die concentrirtere Lösung erscheint, namentlich heifs, bei durchfallendem Licht, besonders bei Kerzenlicht, roth, bei auffallendem Licht dunkelgrün und selbst schwarz. Die kochende Lösung giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade eine grüne amorphe Masse; nach dem Erkalten und langsamen Verdampfen giebt sie wieder rothe Krystalle. — In Weingeist ist das Salz nicht löslich; aus seiner wässerigen Lösung wird es bei Zusatz von Weingeist als hellrothes Pulver gefällt.

Das krystallisirte Salz verliert bei 100° nur 7 Aeq. Wasser; bei 200° getrocknet, hat es 8 Aeq. verloren; langsam weiter erhitzt, werden die Krystalle grün und zerfallen bei steigender Temperatur nach und nach zu einem grünen Pulver, einem Gemenge von Chromoxyd mit kohlensaurem Kali; stark an der Luft geglüht, bildet sich chromsaures Kali.

Die Lösung des Salzes wird bei Zusatz von Kali grün, aber erst beim Kochen fällt Chromoxydhydrat nieder; kohlensaures Kali fällt das Chromoxyd schwieriger, Ammoniak gar nicht.

Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + 3\,(KO . C_2O_3) + 6\,HO$. Zur Darstellung dieses Salzes kann man 379 Thle. rothes Salz mit 184 Thln. neutralem oxalsauren Kali in Wasser lösen und die Auflösung abdampfen. Oder es wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Chromoxydhydrat in der Wärme gesättigt.

Oder eine kochende Lösung von 19 Thln. saurem chromsauren Kali wird nach und nach mit 23 Thln. neutralem oxalsauren Kali und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure versetzt. Hierbei geben:

$$\underbrace{(KO . 2\,CrO_3)}_{\text{Saures chroms. Kali.}} + \underbrace{2\,(KO . C_2O_3)}_{\text{Neutr. oxals. Kali.}} + \underbrace{7\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

$$= \underbrace{Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + 3\,(KO . C_2O_3)}_{\text{Doppelsalz.}} + 6\,CO_2.$$

Die Lösung wird langsam zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das wasserhaltende Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, die Krystalle erscheinen bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem Licht sind sie tiefblau; in der dichroskopischen

Loupe zeigen die Krystalle in der Richtung der Normale und der Queraxe eine grünliche Farbe; auch das Pulver des Salzes erscheint grünlich.

Das Salz löst sich in 5 Thln. kaltem, leichter in heifsem Wasser, die Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem Licht je nach der Concentration seladongrün bis tief colombinroth. Beim Kochen wird die Lösung grün, die heifs eingedampfte Lösung hinterlässt eine grüne amorphe Masse, die nach dem Lösen in Wasser beim freiwilligen Verdampfen wieder blaue Krystalle giebt. Weingeist fällt das Salz aus seiner wässerigen Lösung. Bei 100° verliert das Salz 5 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen an der Luft bildet sich chromsaures Kali und kohlensaures Kali. — Die Lösung des Salzes wird von Kali erst in der Hitze gefällt, Barytwasser und Kalkwasser fällen Chromoxydhydrat und oxalsauren Baryt oder Kalk.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (CaO . C_2O_3) + 18 HO$. Das Salz bildet sich beim Reduciren von chromsaurem Kalk mit überschüssiger Oxalsäure. Um es darzustellen wird oxalsaures Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsauren Kalk gekocht, und die Flüssigkeit heifs filtrirt, beim Erkalten scheidet sich ein violettes Magma ab, aus welchem nach dem Auswaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser das reine Kalkdoppelsalz in rosenrothen glänzenden Krystallen zurückbleibt, die beim Trocknen zu einer rothen Krystallhaut zusammensintern.

Das Salz löst sich erst in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus, sondern erst, wenn diese bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Beim Eindampfen der Salzlösung im Wassersade bleibt ein grünes amorphes Salz, aus dessen Lösung in wenig Wasser sich wieder das rothe Salz abscheidet. Wird das Salz mit einer grofsen Menge Wasser gekocht, so wird ein Theil des Doppelsalzes zersetzt, und es scheidet sich etwas oxalsaurer Kalk ab. In wässerigem oxalsaurem Natron ist das Doppelsalz leicht löslich, und krystallisirt beim Abdampfen in rothen Krystallflittern.

Bei 100° getrocknet verliert das Salz 16 Aeq. Wasser.

Blaues Salz: $2 (Cr_2O_3 . 3 C_2O_3) + 3 (CaO . C_2O_3) + 36 HO$. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gemischt wird; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt, es bilden sich dunkelviolette seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + MgO . C_2O_3, + HO$. Wird eine Auflösung von chromsaurer Magnesia mit Oxalsäure erhitzt, so erleidet die Chromsäure eine Reduction, und ein Theil der Magnesia schlägt sich als oxalsaures Salz nieder, während eine violette rothe Salzlösung bleibt; wird diese Lösung sogleich filtrirt, so setzt sich das Salz beim freiwilligen Verdampfen in feinen rothen, dem Kalisalz ganz ähnlichen Krystallen ab, deren Wassergehalt nicht bestimmt worden ist.

Wird die bei der Reduction von chromsaurer Magnesia durch Oxalsäure sich bildende Flüssigkeit mit dem Niederschlag gekocht, so setzen sich beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats blaue Krystalle ab, welche wahrscheinlich die analoge Zusammensetzung haben, wie das blaue Kalisalz: $Cr_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (MgO . C_2O_3)$; untersucht sind diese Krystalle nicht näher.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NaO . C_2O_3) + 9HO$. Eine kochende wässerige Lösung von saurem oxalsauren Natron wird mit Chromoxydhydrat gesättigt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung bilden sich sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, die bei reflectirten Licht schwarz, bei durchfallendem tiefblau erscheinen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist fällt aus der Lösung einen grünlichblauen Syrup. An der Luft verwittert das Salz schwach und wird violett.

Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 2(NaO . C_2O_3)$ (?). Wenn das vorhergehende Salz in Lösung mit oxalsaurem Natron versetzt wird, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen blauviolette Flitter, welche die angegebene Zusammensetzung haben sollen.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(AgO . C_2O_3) + 9HO$. Wird eine Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende dunkelblaue Nadeln des Silberdoppelsalzes aus. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in 65 Thln. Wasser von 15°, und in 9 Thln. siedendem Wasser. Das Salz löst sich auch in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder unverändert; es verliert bei 120° nur 8 Aeq. Wasser; rasch erhitzt, wird es mit schwacher Explosion zersetzt.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(SrO . C_2O_3) + 18HO$. Das Salz wird in ähnlicher Weise wie das entsprechende Baryt- oder Kalksalz erhalten, durch Fällen einer concentrirten Lösung des blauen Kalisalzes und Umkrystallisiren des Niederschlags. Das Strontiandoppelsalz verhält sich dem Barytdoppelsalz ganz analog.

Oxalsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3$. Beim Mischen von Eisenchloridlösung mit nicht überschüssigem oxalsaurem Alkali scheidet das oxalsaure Eisenoxyd sich langsam als citronengelbes Pulver ab; das Salz ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein basisches ochergelbes Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässeriger Oxalsäure, im Dunkeln hält sich die Lösung unverändert; unter Einfluss des directen Sonenlichts bildet sich reines Eisenoxydulsalz und Kohlensäure, wobei alles Oxydsalz vollständig reducirt wird.

Das oxalsaure Eisenoxyd verbindet sich mit oxalsauren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NH_4O . C_2O_3)$. Dieses leicht lösliche Salz bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak zusammenkommt. Um es darzustellen, wird eine wässerige Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat digerirt; die Lösung liefert im Dunkeln ein grünliches krystallinisches Salz, welches sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° und in 0,79 siedendem Wasser löst; die Lösung geht im Licht unter Entwickelung von Kohlensäure in Eisenoxydulsalz über.

Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 7HO$ oder $+ 12HO$. Man fällt oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum; der Niederschlag wird aus kochendem Wasser krystallisirt. Es bilden sich grüngelbe seideglänzende Nadeln, welche sich in 30 Thln.

Loupe zeigen die Krystalle in der Richtung der Normale und der Queraxe eine grünliche Farbe; auch das Pulver des Salzes erscheint grünlich.

Das Salz löst sich in 5 Thln. kaltem, leichter in heifsem Wasser, die Lösung ist bei auffallendem Licht grün, bei durchfallendem Licht je nach der Concentration seladongrün bis tief colombinroth. Beim Kochen wird die Lösung grün, die heifs eingedampfte Lösung hinterlässt eine grüne amorphe Masse, die nach dem Lösen in Wasser beim freiwilligen Verdampfen wieder blaue Krystalle giebt. Weingeist fällt das Salz aus seiner wässerigen Lösung. Bei 100⁰ verliert das Salz 5 Aeq. Krystallwasser, beim Glühen an der Luft bildet sich chromsaures Kali und kohlensaures Kali. — Die Lösung des Salzes wird von Kali erst in der Hitze gefällt, Barytwasser und Kalkwasser fällen Chromoxydhydrat und oxalsauren Baryt oder Kalk.

Oxalsaurer Chromoxyd-Kalk. Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + 3\,(CaO . C_2O_3) + 18\,HO$. Das Salz bildet sich beim Reduciren von chromsaurem Kalk mit überschüssiger Oxalsäure. Um es darzustellen wird oxalsaures Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsauren Kalk gekocht, und die Flüssigkeit heifs filtrirt, beim Erkalten scheidet sich ein violettes Magma ab, aus welchem nach dem Auswaschen der Mutterlauge mit kaltem Wasser das reine Kalkdoppelsalz in rosenrothen glänzenden Krystallen zurückbleibt, die beim Trocknen zu einer rothen Krystallhaut zusammensintern.

Das Salz löst sich erst in 200 Thln. kaltem Wasser, viel leichter in siedendem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich nicht wieder aus, sondern erst, wenn diese bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Beim Eindampfen der Salzlösung im Wassersade bleibt ein grünes amorphes Salz, aus dessen Lösung in wenig Wasser sich wieder das rothe Salz abscheidet. Wird das Salz mit einer grofsen Menge Wasser gekocht, so wird ein Theil des Doppelsalzes zersetzt, und es scheidet sich etwas oxalsaurer Kalk ab. In wässerigem oxalsaurem Natron ist das Doppelsalz leicht löslich, und krystallisirt beim Abdampfen in rothen Krystallflittern.

Bei 100⁰ getrocknet verliert das Salz 16 Aeq. Wasser.

Blaues Salz: $2\,(Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3) + 3\,(CaO . C_2O_3) + 36\,HO$. Dieses Salz schlägt sich nieder, wenn oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gemischt wird; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt, es bilden sich dunkelviolette seidenglänzende Nadeln.

Oxalsaure Chromoxyd-Magnesia: $Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + MgO . C_2O_3, + HO$. Wird eine Auflösung von chromsaurer Magnesia mit Oxalsäure erhitzt, so erleidet die Chromsäure eine Reduction, und ein Theil der Magnesia schlägt sich als oxalsaures Salz nieder, während eine violette rothe Salzlösung bleibt; wird diese Lösung sogleich filtrirt, so setzt sich das Salz beim freiwilligen Verdampfen in feinen rothen, dem Kalisalz ganz ähnlichen Krystallen ab, deren Wassergehalt nicht bestimmt worden ist.

Wird die bei der Reduction von chromsaurer Magnesia durch Oxalsäure sich bildende Flüssigkeit mit dem Niederschlag gekocht, so setzen sich beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats blaue Krystalle ab, welche wahrscheinlich die analoge Zusammensetzung haben, wie das blaue Kalisalz: $Cr_2O_3 . 3\,C_2O_3 + 3\,(MgO . C_2O_3)$; untersucht sind diese Krystalle nicht näher.

Oxalsaures Chromoxyd-Natron. Blaues Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NaO . C_2O_3) + 9HO$. Eine kochende wässerige Lösung von saurem oxalsauren Natron wird mit Chromoxydhydrat gesättigt; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung bilden sich sechsseitige Tafeln oder rhombische Säulen, die bei reflectirten Licht schwarz, bei durchfallendem tiefblau erscheinen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist fällt aus der Lösung einen grünlichblauen Syrup. An der Luft verwittert das Salz schwach und wird violett.

Rothes Salz: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 2(NaO . C_2O_3)$ (?). Wenn das vorhergehende Salz in Lösung mit oxalsaurem Natron versetzt wird, so krystallisiren beim freiwilligen Verdampfen blauviolette Flitter, welche die angegebene Zusammensetzung haben sollen.

Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(AgO . C_2O_3) + 9HO$. Wird eine Lösung von blauem oxalsaurem Chromoxyd-Kali mit salpetersaurer Silberoxydlösung vermischt, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende dunkelblaue Nadeln des Silberdoppelsalzes aus. Sie lösen sich mit violettblauer Farbe in 65 Thln. Wasser von 15°, und in 9 Thln. siedendem Wasser. Das Salz löst sich auch in einer heifsen Lösung von oxalsaurem Chromoxyd, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung wieder unverändert; es verliert bei 120° nur 8 Aeq. Wasser; rasch erhitzt, wird es mit schwacher Explosion zersetzt.

Oxalsaurer Chromoxyd-Strontian: $Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(SrO . C_2O_3) + 18HO$. Das Salz wird in ähnlicher Weise wie das entsprechende Baryt- oder Kalksalz erhalten, durch Fällen einer concentrirten Lösung des blauen Kalisalzes und Umkrystallisiren des Niederschlags. Das Strontiandoppelsalz verhält sich dem Barytdoppelsalz ganz analog.

Oxalsaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3$. Beim Mischen von Eisenchloridlösung mit nicht überschüssigem oxalsaurem Alkali scheidet das oxalsaure Eisenoxyd sich langsam als citronengelbes Pulver ab; das Salz ist in Wasser fast unlöslich, wird aber durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein basisches ochergelbes Salz zurückbleibt. Es löst sich in wässeriger Oxalsäure, im Dunkeln hält sich die Lösung unverändert; unter Einfluss des directen Sonenlichts bildet sich reines Eisenoxydulsalz und Kohlensäure, wobei alles Oxydsalz vollständig reducirt wird.

Das oxalsaure Eisenoxyd verbindet sich mit oxalsauren Alkalien zu löslichen Doppelsalzen.

Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(NH_4O . C_2O_3)$. Dieses leicht lösliche Salz bildet sich, wenn Eisenoxydhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak zusammenkommt. Um es darzustellen, wird eine wässerige Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Eisenoxydhydrat digerirt; die Lösung liefert im Dunkeln ein grünliches krystallinisches Salz, welches sich in 1,1 Thl. Wasser von 20° und in 0,79 siedendem Wasser löst; die Lösung geht im Licht unter Entwickelung von Kohlensäure in Eisenoxydulsalz über.

Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt: $Fe_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 7HO$ oder $+ 12HO$. Man fällt oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum; der Niederschlag wird aus kochendem Wasser krystallisirt. Es bilden sich grüngelbe seideglänzende Nadeln, welche sich in 30 Thln.

kochendem Wasser lösen. Das trockene Salz wird, wie die Lösung, unter Einfluss von Sonnenlicht leicht reducirt.

Oxalsaures Eisenoxyd-Kali: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (KO . C_2O_3) + 6 HO$. Dies leicht lösliche Salz bildet sich beim Zusammenbringen von Eisenoxyd mit saurem oxalsauren Kali; darauf beruht die Anwendung des Sauerkleesalzes zum Auflösen von Eisenoxyd (Rostflecken). Zu seiner Darstellung digerirt man doppeltoxalsaures Kali mit Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung, und dampft die apfelgrüne Lösung ab. Das Salz scheidet sich in smaragdgrünen, schiefen rhombischen Prismen ab, sie lösen sich in 14 Thln. kaltem und 1 Thl. kochendem Wasser, die Lösung hat einen eisenhaften, etwas süfslichen Geschmack, sie röthet Lackmus; im Sonnenlicht wird sie zersetzt unter Bildung von Eisenoxydulsalz und Abscheidung von basischem Eisenoxydsalz. Das Salz verwittert an trockener Luft, und verliert bei 100° sein Krystallwasser, es zertetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlensäure, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt.

Oxalsaurer Eisenoxyd-Kalk. Das Salz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Barytsalz, es krystallisirt aber nicht, seine Zusammensetzung ist daher nicht genau untersucht. Die Bildung dieses nicht unlöslichen Salzes ist die Ursache, dass Kalk aus sauren, Eisenoxyd enthaltenden Lösungen durch Oxalsäure nicht vollständig gefällt wird, aufser bei Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.

Oxalsaures Eisenoxyd-Natron: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (NaO . C_2O_3) + 6 HO$ (Graham) oder $10 HO$ (Bussy). Das Salz wird wie das Kalisalz aus saurem oxalsauren Natron und Eisenoxydhydrat dargestellt, und bildet grüne Krystalle, löst sich in 2 Thln. Wasser von 20° und in 0,6 Thle. kochendem Wasser; das trockene Salz verliert bei 100° nicht den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian: $Fe_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (SrO . C_2O_3) + 18 HO$. Das Salz wird wie das analoge Barytsalz erhalten, und verhält sich wie dieses.

Oxalsaures Eisenoxydul findet sich selten krystallisirt, meistens derb in Braunkohlenlager als Humboldtit oder Oxalit oder Eisenresin, seine Zusammensetzung ist: $(FeO . C_2O_3) + HO$ oder $2 HO$.

Oxalsaures Eisenoxydul scheidet sich ab in kleinen citronengelben glänzenden Krystallen, $FeO . C_2O_3 + 2 HO$, wenn eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd in wässeriger Oxalsäure dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Döbereiner hat dieses Salz als Licht-Humboldtit bezeichnet.

Wird metallisches Eisen in Oxalsäure gelöst, so entwickelt sich Wasserstoff, es schlägt sich nach und nach neutrales citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul (mit 2 Aeq. Wasser) als Pulver nieder, während ein saures Salz in Lösung bleibt. — Auch beim Fällen von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Oxalsäure fällt fast alles Eisen als citronengelbes oxalsaures Eisenoxydul nieder.

Das Salz löst sich kaum in kaltem, sehr wenig in kochendem Wasser, selbst bei Zusatz von wässeriger Oxalsäure löst es sich kaum mehr; durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure wird es löslicher. Beim Glühen wird das Salz zersetzt, es entwickelt sich Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es bleibt Eisenoxydul (nach Magnus, u. A. auch metallisches Eisen oder Kohleneisen) zurück.

Oxalsaures Kali. Neutrales Salz: $KO . C_2O_3 + HO$.

Zuweilen kommen auch Krystalle vor $= KO . C_2O_3 + 3HO$ (Bérard). Das Salz wird erhalten durch Sättigen der freien Säure oder des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Kali. Es krystallisirt in geschobenen rechtwinkligen Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems, es löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser. Das Salz hat einen kühlend bitteren Geschmack, und bei 4⁰ ein specif. Gewicht von 2,12, es wird an trockener Luft undurchsichtig, aber erst bei 160⁰ verliert es alles Krystallwasser, an feuchter Luft nimmt es dasselbe wieder auf. — Das trockene Salz zeigt beim Erwärmen von 0⁰ bis 100⁰ eine cubische Ausdehnung von 0,0116, es hinterlässt beim Glühen kohlensaures Kali.

Saures Salz: $KO . C_2O_3 + HO . C_2O_3 + 2aq$. Sauerkleesalz, *Oxalium. Sal acetosellae.* Dieses Salz ist im Saft von *Oxalis acetosella* und *corniculata*, von *Rumex acetosella* und *acetosa* enthalten. Es ward früher aus dem ausgepressten Saft dieser Pflanzen durch Aufkochen, Klären, Krystallisiren und Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten. Aus 400 Pfd. Sauerklee wird etwa 1 Pfd. Sauerkleesalz erhalten. Bei dem niedrigen Preise der aus Zucker dargestellten Oxalsäure wird es jetzt einfacher aus der freien Säure erhalten dadurch, dass die Hälfte der Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann die zweite Hälfte der freien Säure zugesetzt wird; auf 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure sind nahe 55 Thle. reines kohlensaures Kali erforderlich, um das saure Salz zu bilden. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, dem 2- und 1gliedrigen System angehörend, sie haben einen bitterlich-sauren Gechmack, und 2,04 specif. Gewicht bei 4⁰, sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, erst in 14 Thln. kochendem Wasser und in 34 Thln. kochendem Weingeist. Beim Erhitzen von 0⁰ bis 100⁰ dehnt das Salz sich um 0,0113 seines Volums aus. In der Wärme lassen sich 2 Aeq. Wasser austreiben, beim stärkeren Erhitzen wird das Salz zersetzt, es entweicht Wasser, welches etwas Oxalsäure und Ameisensäure enthält, nebenbei bildet sich eine geringe Menge eines weifsen Sublimats von Oxalsäure.

Das Sauerkleesalz wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, ohne sich dabei zu schwärzen, unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd; enthält das Salz Weinstein, so schwärzt es sich und entwickelt auch schweflige Säure.

Vierfach saures Salz: $KO . C_2O_3 + 3(HO . C_2O_3) + 4aq$. Das von Savary und Wiegleb entdeckte Salz fällt nieder, wenn eine gesättigte wässerige Lösung des neutralen oder sauren Salzes mit Oxalsäure, Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure versetzt wird; oder wenn 100 Thle. krystallisirte Oxalsäure in Lösung mit 27,4 Thln. reinem kohlensauren Kali versetzt wird. — Das Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Nadeln des 1- und 1gliedrigen Systems; sie schmecken stark sauer, haben bei 4⁰ ein specif. Gewicht von 1,849, 100 Thle. Wasser von 20⁰ lösen 5,957 Salz. Das trockene Salz dehnt sich beim Erwärmen von 0⁰ bis 100⁰ um 0,0159 seines Volumens aus; die Krystalle verlieren bei 128⁰ 4 Aeq. Krystallwasser; das trockene Salz wird bei höherer Temperatur zersetzt. Das vierfach saure Salz findet sich oft dem doppeltsauren Salz (dem Sauerkleesalz) beigemengt. Wird 1 Thl. doppeltsaures Salz geglüht, und der Rückstand mit 1 Thl. des ursprünglichen Salzes gemengt, so muss die Lösung neutral werden. Bei dem vierfach sauren Salz müssen 3 Thle. geglüht werden, um die Lösung von 1 Thl. Salz zu neutralisiren.

Wird doppeltsaures oxalsauses Kali mit Ammoniak neutralisirt, so bildet sich ein in luftbeständigen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von oxalsaurem Kali-Ammoniak.

Auch Bleioxydhydrat wird von Sauerkleesalz gelöst, und bildet kleine luftbeständige Nadeln von oxalsaurem Kali-Bleioxyd, aus denen Alkalien das Bleioxyd abscheiden.

Oxalsaurer Kalk: $CaO.C_2O_3 + 2HO$. Dieses Salz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Rhabarberwurzel, dann in bedeutender Menge in manchen Lichen-Arten. Das Salz ist während der kräftigsten Vegetation im Inhalt der Pflanzenzellen vermittelst des Pflanzeneiweifses völlig gelöst; gegen Ende der Vegetationsperiode scheidet sich der Ueberschuss an oxalsaurem Kalk in den Zellen in mikroskopischen Quadratoctaëdern ab, so in den Zellen von *Tradescantia discolor*, namentlich bei Cacteen; es findet sich auch noch in vielen anderen Pflanzen. Schmidt fand mikroskopische Quadratoctaëder von oxalsaurem Kalk im Schleim der Gallenblase bei Menschen und verschiedenen Thieren, auf der Schleimhaut des schwangern Uterus. Das Salz findet sich ferner im Harn von Menschen und Thieren.

Die Harnsteine, welche ihrer Form wegen als Maulbeersteine bezeichnet werden, bestehen aus oxalsaurem Kalk, meistens um einen Kern von Harnsäure abgelagert.

Liebig [1]) fand in neuester Zeit, dass ein weifslich grauer Ueberzug auf einer cannelirten Marmorsäule vom Parthenon, der für Farbe gehalten war, aus krystallinischem oxalsaurem Kalk bestand, der offenbar der Ueberrest einer längeren Reihe aufeinanderfolgender Generationen von Flechten ist; er nannte diesen oxalsauren Kalk, ihn als Mineralspecies betrachtend, Thierschit.

Der oxalsaure Kalk fällt als ein weifes, geschmackloses Pulver nieder, welches zuweilen aus mikroskopischen Krystallen besteht, wenn man eine Kalksalzlösung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kalk fällt.

Das Salz ist nicht löslich in Wasser, in Salmiaklösung, in Essigsäure oder wässeriger Oxalsäure, ein wenig löslich in Milchsäure; ein Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure löst das Kalksalz, bei Zusatz von Ammoniak fällt es wieder nieder. Aus der salpetersauren Lösung krystallisirt beim Abdampfen freie Oxalsäure.

Bei 100° getrocknet, enthält das Salz noch 1 Aeq. Krystallwasser, das erst bei 150° fortgeht; dieses getrocknete Salz ist im hohen Grade elektrisch; es zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an. Beim stärkeren Glühen wird es zersetzt und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Kalk. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird der oxalsaure Kalk nur theilweise zersetzt, vollständig durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali.

Lösliche Kupferoxydsalze, wie salpetersaures und schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid zersetzen den oxalsauren Kalk, unter Abscheidung von oxalsaurem Kupferoxyd. Bei Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorammonium oder Chlorcalcium löst sich etwas oxalsaurer Kalk in Kupferchlorid auf, bei längerem Stehen scheidet sich oxalsaures Kupferoxyd aus. Wird oxalsaurer Kalk mit den löslichen Salzen von Silber, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Cobalt, Strontian oder

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, LXXXVI, S. 113.

Baryt gekocht, so findet eine Zersetzung statt, es bildet sich ein lösliches Kalksalz, und oxalsaures Metalloxyd (als Doppelsalz?) fällt nieder.

Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium: $CaO.C_2O_3 + CaCl + 7HO$. Wird oxalsaurer Kalk in Salzsäure von 1,13 specif. Gew. kochend bis zur Sättigung gelöst, so krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung das angegebene Doppelsalz. Nach dem Abtropfen werden die Krystalle wiederholt zwischen Fliefspapier ausgepresst, so lange sie noch sauer reagiren. Das Salz ist luftbeständig, durch die geringste Menge Wasser wird es zersetzt, Chlorcalcium löst sich, und oxalsaurer Kalk bleibt zurück. Bei 100⁰ verliert das Salz 5 Aeq. Wasser, der letzte Gehalt an Wasser geht erst über 200⁰ vollständig fort.

Oxalsaures Kobaltoxydul: $CoO.C_2O_3 + 2HO$. Es bildet sich beim Fällen eines löslichen Kobaltoxydulsalzes mit Oxalsäure; oder wenn man kohlensaures Kobaltoxydul mit etwas überschüssiger gelöster Oxalsäure digerirt. Es stellt ein rosenrothes Pulver dar, röthet nicht Lackmus, ist in Wasser auch bei Zusatz von Oxalsäure fast unlöslich, es braucht 40000 kochender wässeriger Oxalsäure zur Lösung (Winkelblech); es löst sich etwas leichter in kochendem Wasser bei Zusatz von manchen Ammoniaksalzen, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab. In wässerigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst es sich schon in der Kälte ziemlich leicht, noch leichter in der Wärme. Aus einer Lösung in concentrirtem Ammoniak scheiden sich beim Abdampfen an der Luft colombinrothe Nadeln von oxalsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak; dieses Salz löst sich in Wasser, oxydirt sich an der Luft leicht, indem sich Kobaltoxydoxydulsalz bildet, und seine Farbe wird dann brauner.

Wird oxalsaures Kobaltoxydul in luftfreiem Wasser vertheilt und dann Kali zugesetzt, so scheidet sich ein blaues basisches Salz ab, welches durch Auswaschen mit luftfreiem Wasser rein erhalten wird. Es enthält $3CoO . C_2O_3 + 2HO$. Im luftleeren Raume getrocknet, ist es ein blaugrünes Pulver. Wird das oxalsaure Kobaltoxydul, statt es kalt mit Kali zu behandeln, damit erwärmt, so bildet sich rothes Kobaltoxydulhydrat.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak: $CoO . C_2O_3 + 9(NH_4O.C_2O_3) + 15HO$ (Winkelblech). Diese Verbindung wird erhalten durch Auflösen von oxalsaurem Kobaltoxydul in neutralem oxalsauren Ammoniak; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich hellrothe Krystalle, diese sind in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser sehr leicht löslich; eine Lösung mit 2 Proc. Salz erscheint dunkler gefärbt, als das Salz für sich. An der Luft verwittert das Salz, bei Abschluss der Luft geglüht, bleibt Kobalt metallisch zurück.

Wird die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak versetzt, so wird sie farblos, und es scheidet sich ein hellbraunes Pulver ab, welches $2(CoO . C_2O_3) + NH_3 + 6HO$ enthalten soll; das Salz wird durch wässeriges Kali in der Wärme zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak und blaues basisches Oxydulsalz scheidet sich ab.

Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali wird in rothen Krystallen erhalten, wenn oxalsaures Kobaltoxydul mit neutralem oxalsauren Kali, oder wenn Kobaltoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali in Lösung erhitzt wird; das Salz krystallisirt beim Erkalten der Lösung; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxalsaures Kobaltoxyd ist für sich nicht dargestellt; in Ver-

bindung mit Ammoniak: $C_2O_3 . 3C_2O_3 + 6NH_3 + 3HO$, wird es erhalten, wenn eine Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydul in concentrirtem Ammoniak längere Zeit der Luft ausgesetzt wird bei abgehaltener Kohlensäure; es scheiden sich hyacinthrothe glänzende Krystallkörner aus, welche durch Umkrystallisiren aus einer heifsen Lösung von kohlensaurem Ammoniak gereinigt werden. Das Salz (oxalsaurer Roseokobaltiak von Fremy, welches nach ihm auf $2C_2O_3 5NH_3$ enthält) löst sich kaum in Wasser oder wässerigem Ammoniak, leichter in heifsem kohlensauren Ammoniak. Bei 100° verliert das Salz nur wenig an Gewicht, bei stärkerer Hitze geht Ammoniak fort, und das Salz färbt sich violett. Mit Kali gekocht, entwickelt sich aus der Verbindung Ammoniak und braunes Oxydhydrat bleibt zurück.

Oxalsaures Kobaltoxyd-Oxydul: $Co_2O_3 . 3C_2O_3 + CoO . C_2O_3$. Wird frisch ausgefälltes Kobaltoxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen, so löst es sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf, indem $^1/_3$ der Base zu Oxydulsalz reducirt ist, dessen oxalsaures Salz sich mit dem oxalsauren Kobaltoxyd vereinigt; es bildet sich eine tiefgrün gefärbte Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem trockenen Luftstrome verdampft wird. Das Salz scheidet sich in wasserfreien, dunkelgrünen, seideglänzenden Nadeln ab; es ist sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefst an der Luft. Die Lösung, von der Farbe des mangansauren Kalis, zersetzt sich bei Mittelwärme an der Luft, leichter unter Einfluss von Sonnenlicht oder im luftleeren Raume, es entwickelt sich Kohlensäure, indem das Salz in oxalsaures Kobaltoxydul übergeht, welches sich bei langsamer Bildung in kleinen Krystallen ausscheidet. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung langsam; Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung einen braunen Niederschlag ab; Kali verhält sich ähnlich; kohlensaures Kali giebt einen grünen Niederschlag, der erst an der Luft braun wird, Cyankalium giebt einen weifsen, Ferrocyankalium, besonders in der sauren Lösung, einen blauen Niederschlag. Kalksalze fällen aus der Lösung nicht die Oxalsäure.

Wird die grüne Lösung von oxalsaurem Kobaltoxydoxydul mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak oder oxalsaurem Kali versetzt, und die Lösung in einem trockenen Luftstrom oder in Vacuum verdampft, so bilden sich kleine grüne Krystalle von einem Ammoniak- oder Kali-Doppelsalz. Diese Verbindungen sind sehr leicht in Wasser löslich; ihre Lösungen zersetzen sich am Lichte und unter Einfluss von Wärme fast ebenso leicht, wie die des oxalsauren Kobaltoxydoxyduls; im Vacuum lassen sie sich rasch abdampfen, beim längeren Stehen darin erfolgt aber auch die Reduction unter Entwickelung von Kohlensäure.

Oxalsaures Kupferoxyd. Kupfer in Berührung mit wässeriger Oxalsäure und Luft oxydirt sich langsam. Eine Lösung von Kupfervitriol wird durch freie Oxalsäure fast vollständig gefällt; ebenso durch oxalsaure Alkalien, wenn diese nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Getrocknet ist das oxalsaure Kupferoxyd ein hellgrünlichblaues Pulver, es löst sich nicht in Wasser, auch nicht in kochender wässeriger Oxalsäure; ein Zusatz von vielen Ammoniaksalzen macht es etwas löslicher; bei Zusatz von reinem und von kohlensaurem Ammoniak ist es ziemlich leicht löslich, in warmer concentrirter Salzsäure löst es sich vollständig und giebt eine gelbe Lösung. Mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali zusammengebracht, wird das oxalsaure Kupferoxyd

lasurblau; beim Kochen damit scheidet sich schwarzes Kupferoxyd ab. Das stark getrocknete Kupfersalz enthält noch Wasser; stark erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure, wobei reines metallisches Kupfer in rothen glänzenden Blättchen zurückbleibt.

Das oxalsaure Kupferoxyd bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze.

Oxalsaures Kupferoxyd mit Ammoniak. Wird in wässeriges Ammoniak ein Ueberschuss von oxalsaurem Kupferoxyd gebracht, so bildet sich eine tiefblaue Lösung, und es bleibt ein ungelöstes lasurblaues sandartiges Pulver zurück, dessen Zusammensetzung (nach Vogel) $2(CuO . C_2O_3) + NH_3$ seyn soll; über 100° erhitzt, verliert dieses Pulver Ammoniak, und bei höherer Temperatur verbrennt es unter Verpuffung mit Flamme.

Wird die blaue Lösung von oxalsaurem Kupferoxyd in Ammoniak verdampft, so schiefsen dunkelhimmelblaue, platte, sechsseitige Säulen an von $CuO . C_2O_3 . NH_3 + HO$, welche bei 15° schon verwittern unter Verlust von Ammoniak und Wasser. Bei höherer Temperatur verhält es sich wie das vorige Salz.

Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak: $CuO.C_2O_3 + NH_4O.C_2O_3 + 2HO$. Das Salz bildet sich durch Auflösen von Kupferoxyd in saurem oxalsauren Ammoniak, oder wenn oxalsaures Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Ammoniak gelöst wird. Es krystallisirt in blauen Blättchen; diese sind luftbeständig, sie lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich hierbei theilweise unter Zurücklassung von etwas oxalsaurem Kupferoxyd, sie lösen sich leicht in überschüssigem oxalsauren Ammoniak; etwas über 100° verliert das Salz sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur geht auch Ammoniak fort, und die zersetzte Masse erscheint braun.

Metallisches Eisen in die Lösung von diesem Doppelsalz gebracht, verkupfert sich, indem Ammoniak frei wird; bei Zutritt von Luft löst sich dann das abgeschiedene Kupfer unter Oxydation in dem freigewordenen Ammoniak wieder auf; bei Abschluss der Luft findet dies nicht statt; zuweilen erfolgt die Abscheidung des Kupfers mittelst Eisen schon in der Kälte, zuweilen erst in der Wärme.

Oxalsaures Kupferoxyd-Kali: $CuO . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 2HO$ oder $+ 4HO$. Das Salz lässt sich durch Lösen von kohlensaurem Kupferoxyd in saurem oxalsauren Kali, oder von oxalsaurem Kupferoxyd in neutralem oxalsauren Kali darstellen, oder wenn Kupfervitriollösung mit überschüssigem neutralen oxalsauren Kali gefällt wird. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz in grünlichblauen Rhomboëdern, welche 2 Aeq. Wasser enthalten und luftbeständig sind. Bei niedriger Temperatur scheiden sich blaue nadelförmige sechsseitige Säulen ab, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aber schnell verwittern. Das Salz löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wobei ein Theil oxalsaures Kupferoxyd sich abscheidet; bei Zusatz von oxalsaurem Kali löst es sich vollständig. In Weingeist ist es unlöslich, verliert aber beim Uebergiefsen mit Alkohol Krystallwasser. In der Hitze verliert sowohl das Salz mit 4 Wasser, wie das mit 2 Wasser, sein Krystallwasser.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron: $CuO . C_2O_3 + NaO . C_2O_3 + 2HO$. Entsteht in gleicher Weise, wie das Kalidoppelsalz. Es bildet blaue Nadeln, löst sich unvollständig unter theilweiser Zer-

setzung in Wasser, ist bei Zusatz von oxalsaurem Natron löslich ohne Zersetzung. Es ist luftbeständig, im Licht zersetzt es sich und wird, ohne sein Gewicht zu verändern (Vogel), zuerst grün, dann braun. In der Hitze verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich dann bei höherer Temperatur.

Oxalsaures Lanthanoxyd ist in Wasser unlöslich.

Oxalsaures Lithon. Das neutrale Salz ist schwierig krystallisirbar und leicht in Wasser löslich; das saure Salz bildet durchsichtige, etwas weniger lösliche Krystallkörner.

Oxalsaure Magnesia: $MgO . C_2O_3 + 2HO$. Zur Darstellung desselben digerirt man kohlensaure Magnesia mit einer Auflösung von Oxalsäure, oder fällt eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit oxalsaurem Kali. Das Salz ist ein weifses Pulver, sehr wenig in Wasser löslich und wird auch durch Zusatz von Oxalsäure nicht merkbar löslicher. Es verliert bei 100^0 viel weniger, als 1 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Magnesia-Ammoniak: 1) $MgO . C_2O_3 + 5(NH_4O . C_2O_3) + 4HO$ (Gmelin), oder $MgO . C_2O_3 + 6 (NH_4O . C_2O_3) + 4HO$ (Kayser). Man sättigt eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak kochend mit oxalsaurer Magnesia, oder kocht eine Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak mit Magnesia. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Doppelsalz in milchweifsen, warzenförmigen Krystallen ab; sie sind in Wasser löslich, wobei sich ein wenig oxalsaure Magnesia abscheidet; sie verwittern an der Luft.

2) $3 (MgO . C_2O_3) + NH_4O . C_2O_3 + 2HO$, bildet sich, wenn nicht zu verdünnte Lösungen von Chlormagnesium und oxalsaurem Ammoniak gemischt werden; im Laufe von einigen Stunden oder in einigen Wochen, je nach der Concentration der Flüssigkeit, scheidet es sich in durchscheinenden, weifsen Krystallrinden aus. Das Salz ist geschmacklos, es löst sich in 480 Thln. Wasser; es ist löslich in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt.

Oxalsaures Magnesia-Kali: $MgO . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 6HO$. Eine concentrirte Lösung von neutralem oxalsauren Kali wird mit frisch gefällter oxalsaurer Magnesia gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in milchweifsen, warzenförmigen Krystallen aus; diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, heifses Wasser löst das oxalsaure Kali daraus auf. An der Luft verwittern sie.

Oxalsaures Manganoxyd. Eine kalte Auflösung von Oxalsäure mit Manganoxyd geschüttelt, giebt (nach Frommherz) eine braune Lösung, die bei Zusatz von Kali purpurroth wird; langsam in der Kälte, schneller in der Wärme zersetzt sie sich, es entwickelt sich Kohlensäure unter Abscheidung von oxalsaurem Oxydulsalz.

Oxalsaures Manganoxydul. Das Salz bildet sich, wenn kohlensaures Manganoxydul mit wässeriger Oxalsäure digerirt wird, oder man fällt eine nicht zu verdünnte Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Kali, welches aber nicht im Ueberschuss angewendet werden darf. Es scheidet sich als weifses, krystallinisches Pulver ab, welches nach dem Trocknen oft schwach röthlich ist. Es löst sich in 900 kaltem, in etwas weniger kochendem Wasser; bei Zusatz von Oxalsäure ist es nicht in der Kälte,

aber in der Wärme viel löslicher; auch Zusatz von Essigsäure und von den meisten Ammoniaksalzen macht, dass es sich in der Wärme leichter löst. Das Salz enthält Krystallwasser, verliert aber bei 100⁰ nichts am Gewicht.

Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak: $MnO \cdot C_2O_3 + NH_4O \cdot C_2O_3 + 4\,HO$. Oxalsaures Manganoxydul löst sich in einer siedenden Lösung von oxalsaurem Ammoniak, beim Erkalten krystallisirt das schwer lösliche Doppelsalz in weifsen Nadeln, die an der Luft zu einem gelben Pulver verwittern.

Wird die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, vielleicht entweder eine Verbindung des Doppelsalzes mit Ammoniak, oder ein Doppelsalz mit basisch oxalsaurem Manganoxydul: $3\,(MnO \cdot C_2O_3) + NH_4O \cdot C_2O_3 + 2\,NH_3 + 8\,HO$, oder $(3\,MnO + C_2O_3) + 3\,(NH_4O \cdot C_2O_3) + 6\,HO$.

Oxalsaures Manganoxydul-Kali. Oxalsaures Manganoxydul löst sich beim Erhitzen auch in oxalsaurem Kali; beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in weifsen oder röthlichen Krystallen.

Oxalsaures Methyloxyd. Oxalholzäther. Kleeholzäther. Oxalformester. Oxamethol: $C_2H_3O \cdot C_2O_3$. Von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Zur Darstellung dieser Verbindung destillirt man gleiche Theile Holzgeist, Schwefelsäurehydrat und krystallisirter Oxalsäure, oder auf 1 Holzgeist 1 Sauerkleesalz und 2 Schwefelsäure oder 4 Thle. verwitterter Oxalsäure mit 4 Holzgeist und $^1/_2$ bis höchstens 1 Schwefelsäure; zweckmäfsig ist es, das Gemenge einige Zeit vor der Destillation mit einander zu digeriren, ähnlich wie bei Bereitung des Oxaläthers. Es geht bei der Destillation zuerst etwas Holzgeist und dann der Aether über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrt; man lässt ihn in einem Oelbade trocknen, um Holzgeist und Wasser zu entfernen, und destillirt ihn dann über Bleiglätte, wobei die freie Oxalsäure zurückbleibt.

Der Oxalholzäther krystallisirt in rhombischen farblosen Tafeln, er riecht dem Oxalweinäther etwas ähnlich; er löst sich ein wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Holzgeist, besonders in der Wärme. Er schmilzt bei 51⁰ und siedet bei 161⁰.

Zersetzungen des oxalsauren Methyloxyds. 1) Durch Wasser. Oxalholzäther mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Berührung, zersetzt sich bald, schneller noch beim Erhitzen. Hierbei bildet sich, nach Péligot, Oxalsäure und Holzgeist; nach Schweitzer neben Oxalsäure ein Oel, $C_{20}H_{21}O$, welches er Methol nennt.

2) Durch Alkalien. Wird zu einer Lösung von Oxalholzäther wenig Kalihydrat gesetzt, so zwar, dass es nicht zur Sättigung aller Oxalsäure hinreicht, so scheidet sich beim Verdampfen ein Salz ab, welches wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd-Kali ist. Wird der Aether in Weinalkohol gelöst und mit Kalihydrat bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt, so scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von oxalsaurem Aethyloxyd-Kali ab.

3) Durch Ammoniak. Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak bildet sich Holzgeist und Oxamid; bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas entsteht oxaminsaures Methyloxyd (s. d. A.) und Holzgeist.

4) Durch Chlorgas. Bei Einwirkung von trockenem Chlor-

gas auf oxalsaures Methyloxyd wird nach und nach der Wasserstoff des Methyloxyds durch Chlor ersetzt. Es bilden sich hier verschiedene Producte.

Oxalsaures Bichlormethyloxyd. Cloroxalformester. Zweifach gechlorter Holzäther. Vierfachchlor-Oxamethol: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right\}O \, . \, C_2O_3$. Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt. Um sie darzustellen, wird trockenes Chlorgas über im Schmelzen erhaltenen Oxalholzäther geleitet, ohne das Sonnenlicht einwirken zu lassen. Die Wirkung geht im Tageslicht nur langsam vor sich, so dass nach einer Einwirkung von mehreren Wochen nur ein kleiner Theil des behandelten Aethers bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Dieser flüssige Theil wird abgegossen und nochmals mit Chlor behandelt, so lange, bis ein Tropfen sich vollständig in Wasser unter Aufbrausen löst. Das gelbe, rauchende Product wird dann zuerst an der Luft erwärmt, und darauf fractionirt destillirt, es bleiben Oxalsäure und oxalsaures Methyloxyd, zum Theil gechlortes, zurück; von den Destillaten sind diejenigen die reinsten, die bei Zerlegung durch Wasser nur Kohlenoxyd, nicht auch Kohlensäure entwickeln, denn

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right\}O \, . \, C_2O_3}_{\text{Oxalchlorholzäther}} + HO = \underbrace{2\,CO}_{\text{Kohlenoxyd}} + 2\,HCl + \underbrace{C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Der reine Aether ist eine farblose flüchtige Substanz; an feuchter Luft oder mit sehr wenig Wasser zusammengebracht, bildet sich krystallisirte Oxalsäure.

Oxalsaures Trichlormethyloxyd. Perchloroxalformester. Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Sechsfach-Oxamethol. Wird Oxalholzäther unter Einfluss des directen Sonnenlichts der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so bildet sich zuerst auch oxalsaures Bichlormethyloxyd, bald entsteht aber noch ein chlorreicheres Product, das oxalsaure Trichlormethyloxyd, welches von Cahours entdeckt ist. Seine Zusammensetzung ist: $C_2Cl_3O \, . \, C_2O_3$.

Zu seiner Darstellung wird trockenes oxalsaures Methyloxyd in kleinen Portionen in vollständig mit Chlor gefüllte Flaschen gebracht, und dann der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Es tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, die aber bald nachlässt. Sobald die Farbe des Chlorgases sich nicht verändert, ist die Umwandlung vollständig.

Der Oxalperchlorholzäther bildet schneeweifse, perlglänzende Blättchen, er schmilzt bei gelinder Wärme, bei höherer Temperatur zersetzt er sich, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds: 1) durch Wärme. Wird die Verbindung durch ein auf 350° bis 400° erhitztes Rohr geleitet, so zerlegt sie sich vollständig in Chlorkohlenoxyd (Phosgengas) und Kohlenoxyd:

$$C_2Cl_3O \, . \, C_2O_3 = 3\underbrace{\left\{C\begin{matrix}O\\ Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorkohlenoxyd.}} + CO$$

2) durch fixe Alkalien. Eine wässerige Lösung von Kali wirkt heftig zersetzend ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures Kali und oxalsaures Kali:

$\underbrace{C_2 Gl_3 O . C_2 O_3}_{\text{Oxaltrichlorholzäther.}} + 6 KO = 2 (KO . CO_2) + 3 K Gl + KO . C_2 O_3.$

Natron und Aetzbaryt wirken ähnlich wie Kali.

3) Durch Ammoniak. Die Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf den gechlorten Aether ist eine sehr energische, es findet Zersetzung Statt, indem Salmiak und Carbamid (?) entsteht.

4) Durch Anilin und Nicotin. Auch diese Basen greifen den Aether schnell an; die Zersetzungsproducte sind nicht weiter untersucht.

5) Durch Aceton und durch Aether. Indem diese Flüssigkeiten die Substanz zersetzen, bilden sich neben Chlorkohlenoxyd verschiedene flüssige Substanzen, die nicht weiter untersucht sind.

6) Durch Alkohol. Giefst man Weingeist in kleinen Mengen auf das gechlorte oxalsaure Methyloxyd, so zersetzt sich dieses unter starker Erhitzung und Entwickelung von dicken Dämpfen von Chlorkohlenoxyd. Sobald kein Aufbrausen mehr stattfindet, mischt man das Product mit Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, welches durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Salzsäure befreit wird. Das Oel ist ein Gemenge von einer bei 94° bis 96° siedenden chlorhaltenden Flüssigkeit, und einem bei 184° überdestillirenden chlorfreien Aether; der letztere ist oxalsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_2 O_3$. Die chlorhaltende Flüssigkeit ist $C_6 H_5 Gl O_4$, danach lässt sie sich ansehen als chlorameisensaures oder vielleicht chlorkohlensaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_2 Gl O_3$, oder $C_4 H_5 O . C_2 \left\{ \begin{matrix} Gl \\ O_3 \end{matrix} \right.$.

Die Zersetzung durch Alkohol ist dann folgende:

$$\underbrace{C_2 Gl_3 O . C_2 O_3}_{\text{Oxalchlormethyläther}} + \underbrace{2 (C_4 H_6 O_2)}_{\text{Alkohol}} = 2 H Gl + \underbrace{C_6 H_5 O_4}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{C_6 H_5 Gl O_4}_{\text{Chlorameisenäther.}}$$

7) Durch Holzgeist. Bei Einwirkung von Holzgeist zeigen sich genau die gleichen Erscheinungen wie beim Alkohol. Wird das flüssige Product der Reaction mit Holzgeist durch Zusatz von Wasser zersetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches bei der Destillation ein schwer flüchtiges Product giebt, das bei 162° siedet, und oxalsaures Methyloxyd ist, und ein leichtes, flüchtiges, bei 80° übergehendes Product, chlorameisensaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_2 Gl O_3$. Diese Flüssigkeit hat einen erstickenden Geruch, namentlich in der Wärme, durch Ammoniak wird sie zersetzt, indem sich eine in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz bildet.

8) Durch Amylalkohol. Wird Fuselöl mit dem Perchloroxalholzäther zusammengebracht, so zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie bei Alkohol oder Holzgeist; das durch Wasser abgeschiedene Oel enthält oxalsaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . C_2 O_3$, welches bei 260° überdestillirt, und eine bei 150° bis 160° destillirende Flüssigkeit von stechendem Geruch, wahrscheinlich $C_{10} H_{11} O . C_2 Gl O_3$.

Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd. Oxalmethylovinid oder Oxalvinomethylid: $\left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \right\} . 2 C_2 O_3$ oder $C_4 H_5 O$ $C_2 O_3 + C_2 H_3 O . C_2 O_3$. Dieser Doppeläther ist 1850 von Chancel entdeckt, er bildet sich bei der Destillation von ätheroxalsaurem Kali mit

methylätherschwefelsaurem Kali, oder wenn methylätheroxalsaures Kali mit ätherschwefelsaurem Salz gemengt destillirt wird:

$$\underbrace{(KO \cdot C_2O_3 + C_4H_5O \cdot C_2O_3)}_{\text{Aetheroxalsaures Kali}} + \underbrace{(KO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3)}_{\text{Methylätherschwefelsaures Kali}}$$
$$= \underbrace{(C_4H_5O \cdot C_2O_3 + C_2H_3O \cdot C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Methyl-Aethyloxyd}} + \underbrace{2(KO \cdot SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Kali.}}$$

Zur Darstellung dieser Doppelverbindung wird ätheroxalsaures Kali (dessen Darstellung siehe unter: »saures oxalsaures Aethyloxyd« Bd. I., S. 122) bei 100° getrocknet, mit sorgfältig getrocknetem, methylätherschwefelsaurem Kali gemengt, wobei man, um die Destillation zu erleichtern, Bimssteinpulver beimischt. Das Gemenge wird im Sandbade destillirt; es geht eine unreine, gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über; sie wird wiederholt über Chlornatrium destillirt, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Bleioxyd rectificirt.

Das oxalsaure Methyloxyd-Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, sie hat bei 12° ein specifisches Gewicht von 1,27, sie siedet bei 160° bis 170° und destillirt unverändert über; das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,6, es berechnet sich bei einer Verdichtung auf 4 Volum zu 4,5. In kaltem Wasser löst der Aether sich nicht, beim Stehen damit, und auch schon an feuchter Luft zersetzt er sich langsam, schneller beim Kochen mit Wasser; Kalilauge zersetzt ihn sogleich, es bildet sich Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure [1]).

Oxalsaures Molybdänoxyd. Das Salz scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in schwarzblauen Krystallen ab; es löst sich mit rother Farbe in Wasser, Ammoniak fällt aus der Lösung ein ziegelrothes basisches Salz, welches in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Mit oxalsaurem Kali bildet es ein in Wasser lösliches Doppelsalz, welches entsteht, indem saures oxalsaures Kali mit Molybdänoxydhydrat erwärmt wird.

Oxalsaures Molybdänoxydul entsteht beim Fällen eines Molybdänoxydulsalzes mit Oxalsäure, ein dunkelgrauer Niederschlag, im trockenen Zustande fast schwarz, er löst sich nicht in Wasser, selbst bei Zusatz von freier Oxalsäure löst er sich sehr wenig. Mit oxalsaurem Kali bildet er ein in Wasser lösliches purpurfarbenes Doppelsalz.

Oxalsaure Molybdänsäure. Wird wässerige Oxalsäure mit Molybdänsäure digerirt, so bildet sich eine farblose Lösung; beim Verdunsten derselben bleibt eine farblose Gallerte, die nach einiger Zeit von selbst krystallinisch wird. Das Salz ist in Wasser und mit gelber Farbe in Weingeist löslich.

Eine Lösung von saurem oxalsauren Kali löst die Molybdänsäure, es bildet sich ein nicht krystallisirbares Doppelsalz.

Oxalsaures Natron findet sich in manchen Pflanzen, so in manchen Salsola-Arten und im Saft des *Mesembrianthemum crystallinum.* Neutrales Salz: $NaO \cdot C_2O_3$. Das Salz wird durch Neutralisation von aufgelöster krystallisirter Oxalsäure (100 Thle.) mit krystallisirtem koh-

[1]) Chancel: Compt. rend. des travaux de chem. par Laurent et Gerhardt. 1850. p. 372. Annalen der Chem. und Pharm. LXXIX, S. 91. Journ. für praktische Chemie LI, S. 316.

lensauren Natron (227 Thle.) dargestellt. Es krystallisirt in kleinen, wasserfreien Krystallkörnern (Graham), 100 Thle. Wasser lösen 3,74 Thle. Salz bei 20°,8 und 6,24 Salz bei 100° (Pohl).

Saures Salz: $NaO.C_2O_3 + HO.C_2O_3 + 2$ aq. Entsteht durch Auflösen von 100 krystallisirter Oxalsäure und 114 krystallisirtem kohlensauren Natron in Wasser, und Krystallisiren. Die Krystalle sind sauer, schwer löslich in Wasser, sie verlieren bei 100° nur 1 Aeq. Wasser, erst bei 160° geht auch das zweite Aeq. Krystallwasser fort.

Oxalsaures Natron-Kali. Wird Sauerkleesalz mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so soll sich, nach Wenzel, ein leicht lösliches Salz bilden, welches dem Alaun ähnlich krystallisirt; nach Rammelsberg scheidet sich wasserfreies neutrales oxalsaures Natron krystallinisch ab.

Oxalsaures Nickeloxydul: $NiO.C_2O_3 + 2HO$. Gelöste Oxalsäure nimmt in der Wärme Nickeloxydulhydrat auf und zersetzt kohlensaures Nickeloxydul; sie fällt die Nickeloxydulsalze fast vollständig. Die oxalsauren Alkalien fällen die Nickeloxydulsalze gar nicht oder sehr langsam; beim Ueberschuss des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag leicht auf. Das oxalsaure Nickeloxydul bildet grünliche Flocken, es löst sich nicht in Wasser, und selbst in kochendem Wasser bei Zusatz von freier Oxalsäure sehr wenig, dagegen löst es sich leicht in stärkeren Mineralsäuren. Beim Erhitzen verliert das Salz Wasser; in einer Retorte bis zur Zersetzung erhitzt, bleibt Nickelmetall zurück.

Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich nur wenig in den meisten Ammoniaksalzen, aber leicht in reinem und kohlensaurem Ammoniak. Wird die violette Lösung des Nickeloxydulsalzes in Ammoniak an die Luft gestellt, so dampft Ammoniak fort, und es scheidet sich ammoniakhaltendes oxalsaures Nickeloxydul: $2(NiO.C_2O_3) + NH_3 + 6HO$, in krystallinischen Rinden von hellbläulich grüner Farbe ab; das Salz löst sich nicht in Wasser, aber leicht wieder in Ammoniak.

Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiO.C_2O_3 + 9(NH_4O.C_2O_3) + 15HO$. Das oxalsaure Nickeloxydul löst sich in oxalsaurem Ammoniak; aus der hellgrünen Lösung krystallisirt dieses schwach grün gefärbte Salz; es verhält sich ganz analog dem entsprechenden Kobaltoxydulsalz; Ammoniak fällt aus seiner wässerigen Lösung ein hellgrünes basisches Salz, das identisch ist mit dem, welches aus einer Lösung von oxalsaurem Nickeloxydul an der Luft herauskrystallisirt.

Oxalsaures Nickeloxydul-Kali. Wird oxalsaures Nickeloxydul mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali erhitzt, so bildet sich ein hellgrünes neutrales, nicht in kaltem Wasser lösliches Salz.

Oxalsaures Palladiumoxydul fällt als ein hellgelber Niederschlag, wenn salpetersaures Palladiumoxydul mit oxalsauren Alkalien gefällt wird.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniak: $PdO.C_2O_3 + NH_4O.C_2O_3 + 2HO$ oder $+ 8HO$. Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn die Lösung eines Palladiumoxydulsalzes in Ammoniak mit Oxalsäure versetzt, oder wenn Palladiumoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Ammoniak gekocht wird. Das Salz krystallisirt aus der heifsen Lösung in bronzegelben, kurzen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Wasser enthalten; zuweilen bilden sich lange Nadeln mit 8 Aeq. Wasser.

Oxalsaures Platinoxyd bildet sich beim Auflösen von Platinoxydhydrat in Oxalsäure, es bildet gelbe Krystalle.

Oxalsaures Platinoxydul. Wird Platinoxyd-Natron mit einer Lösung von Oxalsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure eine dunkle Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst grün, dann dunkelblau wird. Aus dieser Lösung scheiden sich nach und nach kupferrothe, metallisch glänzende Nadeln ab von oxalsaurem Platinoxydul; die zurückbleibende blaue Mutterlauge wird beim Verdünnen mit Wasser gelb, durch Abdampfen wieder blau. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit einer schwachen Verpuffung, es entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxyd: $HgO . C_2O_3 . HO$. Das Salz scheidet sich als ein weifses, unlösliches Pulver aus, wenn eine Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Oxalsäure oder oxalsaurem Alkali gefällt wird. Es ist weifs, bräunt sich langsam am Licht, ist unlöslich in Wasser, durch längeres Kochen damit wird es zersetzt in saures lösliches und basisches unlösliches Salz; es ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. In der Wärme ist es kaum löslich in wässeriger Oxalsäure, leicht löslich in Salpetersäure oder Salzsäure. In der Hitze wird es zersetzt.

Wird das oxalsaure Quecksilberoxyd mit kaustischem Ammoniak digerirt, so bleibt ein weifses basisches oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, welches sich in etwa 400 Thln. Wasser, oder in fast 500 Thln. Weingeist löst, in Aether aber unlöslich ist. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und in heifser Salpetersäure. Kalihydrat färbt das Salz gelb.

Oxalsaures Quecksiberoxyd-Ammoniak. Oxalsaures Quecksilberoxyd löst sich beim Digeriren in gelöstem neutralen oxalsauren Kali; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in weifsen glänzenden Blättchen ab, die sich am Licht bald gelb färben. Das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem oxalsaures Quecksilberoxyd zurückbleibt. Mit Kalilauge erhitzt, scheidet sich Quecksilberoxyd aus, für sich erhitzt, schmelzen die Krystalle, sie entwickeln Ammoniak und verpuffen zuletzt unter Entwickelung von Kohlensäure.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. Wird Quecksilberoxydul in der Kälte mit gelöster Oxalsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder salpetersaures oder schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Oxalsäure oder oxalsaurem Kali gefällt, so bildet sich oxalsaures Quecksilberoxydul als ein weifses lockeres Pulver, es färbt sich, besonders wenn es feucht ist, am Licht; es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich auch nicht in Weingeist oder Aether; wässerige Oxalsäure löst es kaum merkbar; in heifser Schwefelsäure oder in warmer concentrirter Salpetersäure wird es gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ab. Langsam erhitzt, zerlegt es sich nicht weit über 100^0 ruhig, aber vollständig, rasch erhitzt verpufft es. — Mit nicht zu viel verdünntem Ammoniak geschüttelt, bildet sich ein unlösliches, schwarzes, basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Beim Digeriren mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak zerlegt das oxalsaure Quecksilberoxydul sich in Oxydsalz und metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali. Zur Darstellung desselben wird frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul mit oxalsaurem Kali bei ganz gelinder Wärme digerirt. Beim allmäligen Ver-

dampfen scheidet sich das Salz in farblosen vierseitigen Prismen ab. Es ist ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser und lässt sich umkrystallisiren; es ist nicht löslich in Weingeist. Die Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Oxalsaures Silberoxyd. Die Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Silberoxyd werden durch Oxalsäure gefällt. Das oxalsaure Silberoxyd ist ein weifses Pulver, es färbt sich am Licht, in Wasser ist es unlöslich; in der Hitze löst es sich in einer Auflösung verschiedener Ammoniaksalze, beim Erkalten scheidet es sich gröfstentheils wieder ab, in reinem und in kohlensaurem Ammoniak löst es sich auch in der Kälte, ebenso in Salpetersäure. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich unter schwachem Verpuffen und unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure. Auch durch den Schlag verpufft es schwach. In einem Strom von Wasserstoff bei 100° erhitzt, zersetzt es sich und bildet braungelbes saures oxalsaures Silberoxydul, $Ag_2O . C_2O_3 + HO . C_2O_3$, welches bei 140° im Wssserstoff heftig explodirt.

Oxalsaures Silberoxyd-Kali. Beim Digeriren von saurem oxalsauren Kali mit Silberoxydhydrat oder mit kohlensaurem Silberoxyd bildet sich dieses leicht lösliche Doppelsalz, welches beim Verdampfen in luftbeständigen Rhomboëdern krystallisirt.

Oxalsaurer Strontian: $SrO . C_2O_3 + HO$. Eine Lösung von salpetersaurem Strontian wird mit neutralem oxalsauren Kali gefällt. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver, es löst sich nur in 1920 Thln. kochendem Wasser, leichter bei Gegenwart von Salmiak oder von salpetersaurem Ammoniak, aber wenig in wässeriger Oxalsäure. Das auf 100° erhitzte Strontiansalz enthält noch Krystallwasser.

Wenn die Lösung eines Strontiansalzes mit Oxalsäure versetzt wird, so soll sich auch saures Salz bilden.

Oxalsaure Tantalsäure (?). Tantalsäurehydrat löst sich, nach Wollaston, in wässeriger Oxalsäure, nach Berzelius nur in saurem oxalsauren Kali zu einer farblosen Lösung, aus welcher Alkalien Tantalsäure fällen.

Oxalsaures Telluroxyd. Eine Lösung von Oxalsäure löst nicht die wasserfreie tellurige Säure, aber das Hydrat; beim Verdampfen scheidet sich das Salz krystallinisch körnig aus; es ist leicht und ohne Zersetzung in Wasser löslich.

Oxalsaure Thonerde: $Al_2O_3 . 3 C_2O_3 + HO$. Ein nicht in Wasser lösliches Salz, welches daher aus Lösungen von Thonerdesalzen durch oxalsaures Kali gefällt wird. Das Salz löst sich leicht bei Zusatz von etwas Oxalsäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt dann eine amorphe gelbliche Masse zurück, sie röthet Lackmus und ist sehr leicht in Wasser löslich, zerfliefst sogar an der Luft.

Oxalsaure Thonerde-Baryt: $Al_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(BaO . C_2O_3) + 10 HO$ oder $+ 30 HO$. Wird eine concentrirte Lösung von Chlorbaryum mit einer Lösung von saurer oxalsaurer Thonerde gemengt, so scheidet sich dieses Salz in kleinen weifsen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist kaum in kaltem, und nur in 30 Thln. kochendem Wasser löslich. Ammoniak zieht Oxalsäure aus und lässt oxalsauren Baryt gemengt mit Thonerde zurück.

Oxalsaure Thonerde-Kali. Wird 1 Thl. Thonerdehydrat mit 5 Thln. saurem oxalsauren Kali in Wasser gelöst, so bleibt beim

Abdampfen das Doppelsalz als ein gummiartiges, leicht in Wasser lösliches, aber nicht zerfliefsliches Salz zurück.

Oxalsaure Thonerde-Natron: $Al_2O_3 . 3 C_2O_3 + 3 (NaO . C_2O_3) + 6 HO$. Das Salz bildet sich, wenn Thonerdehydrat in saurem oxalsauren Natron gelöst wird; beim Verdunsten oder beim Uebergiefsen der Lösung mit Weingeist scheidet sich das Salz in dünnen Blättern ab.

Oxalsaure Thonerde-Strontian: $Al_2O_3 . 3C_2O_3 + 3(SrO . C_2O_3) + 18 HO$. In ähnlicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt das Salz in kleinen weifsen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird aber durch kochendes Wasser zersetzt.

Oxalsaure Thorerde. Thorerdesalze werden durch Oxalsäure aus ihren Lösungen gefällt, es bildet sich ein schwerer weifser Niederschlag; er ist unlöslich in Wasser und in überschüssiger Oxalsäure; in anderen verdünnten Säuren ist er schwer löslich. Beim Auswaschen mit Wasser geht das Filtrat gern milchig durch das Filter, was durch Zusatz von Oxalsäure verhütet wird.

Oxalsaure Titansäure: $13 TiO_2 + 2 C_2O_3 + 12 HO$ oder $TiO_2 + 2 C_2O_3 + 12 (TiO_2 . HO)$. Wird die Lösung eines Salzes des Titanoxyds mit Oxalsäure versetzt, so scheidet beim Kochen die oxalsaure Verbindung sich als käsige Masse ab. Der weifse Niederschlag röthet Lackmus, er löst sich in Titanchlorid wie in überschüssiger Oxalsäure.

Oxalsaures Uranoxyd: $Ur_2O_3 . C_2O_3 + 3 HO$. Um das Salz darzustellen, werden concentrirte Lösungen von Oxalsäure und von salpetersaurem Uranoxyd mit einander gemengt. Bei Anwendung von kalten Lösungen bildet sich ein gelbes Pulver; waren die Flüssigkeiten heifs, so fällt ein zähes Magma nieder, welches allmälig krystallinisch wird. Es wird mit Wasser abgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach sauer reagirt. Ein schwefelgelbes Salz von 2,98 specif. Gewicht, es löst sich in 125 Thln. Wasser von 14° und in 30 Thln. siedendem Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich unter Einwirkung des Sonnenlichts, es entwickelt sich Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, während violettbraune Flocken von Uranoxydulhydrat sich abscheiden, welche sich an der Luft wieder zu gelben Uranoxydhydrat oxydiren. Das lufttrockene Salz enthält 3 Aeq. Wasser, 2 Aequivalente werden bei 100° ausgetrieben, an der Luft aberwieder aufgenommen; bis 300° bei Abschluss der Luft erhitzt, zersetzt das Salz sich unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure, während kupferrothes Uranoxydul zurückbleibt.

Das oxalsaure Uranoxyd löst sich in der Kälte in stärkeren Säuren, auch schon in überschüssiger Oxalsäure; wird die letztere gelbe, Lackmus schwach röthende Lösung eingedampft, so bilden sich undeutliche krystallinische Rinden eines sauren Salzes.

Kohlensaures Ammoniak löst das oxalsaure Uranoxyd leicht auf, beim anhaltenden Kochen scheidet sich reines oxalsaures Uranoxyd wieder unverändert ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak: $Ur_2O_3 . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3 + 4 HO$. Oxalsaures Uranoxyd löst sich in reinem wie in oxalsaurem Ammoniak leicht auf, beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das genannte Doppelsalz in gelben durchsichtigen Säulen ab.

Oxalsaures Uranoxyd-Kali: 1) $Ur_2O_3 . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 3HO$. Dieses Salz wird erhalten, indem eine heifse wässerige Lösung von neutralem oxalsauren Kali mit oxalsaurem Uranoxyd gesättigt und heifs filtrirt wird. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in grofsen citronengelben, durchsichtigen und luftbeständigen schiefen rhombischen Säulen ab. Das Salz löst sich in Wasser, die Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht; Chlorcalcium giebt damit einen Niederschlag, der Uranoxyd-Kalk und oxalsauren Kalk enthält, ein Theil der Oxalsäure bleibt aber in Lösung. Bei 100° verliert das Salz unter Verwittern alles Wasser.

2) $2(Ur_2O_3 . C_2O_3) + 3(KO . C_2O_3) + 10HO$. Wird oxalsaures Uranoxyd mit überschüssigem gelösten oxalsauren Ammoniak erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten dieses letztere Doppelsalz fast vollständig aus; es krystallisirt in kleinen gelben, zusammengehäuften Krystallen; sie lösen sich in Wasser, diese Lösung zersetzt sich nicht am Sonnenlicht. Die Krystalle verlieren etwas über 100° den ganzen Gehalt an Krystallwasser.

Oxalsaures Uranoxydul: $UrO . C_2O_3 + 3HO$. Wird ein wenig frisch gefälltes Uranoxydulhydrat zu einer Lösung von Oxalsäure gebracht, so bildet sich zuerst eine grüne Lösung; bei Zusatz von mehr Hydrat entsteht dann das neutrale Salz. Zu seiner Darstellung wird am besten Uranchlorür mit Oxalsäure gefällt, und der Niederschlag mit kockendem Wasser ausgewaschen, um Uranoxydsalz, welches sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Das oxalsaure Uranoxydul ist ein grünweifses Pulver, es verändert sich nicht an der Luft, verliert schon im Vacuum 2 Aeq. Wasser.

Wird das Salz mit gelöster Oxalsäure gekocht, so verwandelt es sich, ohne sich zu lösen, in ein saures Salz, $2UrO . 3C_2O_3 + 2HO$.

Das neutrale Salz löst sich schwierig in Salzsäure, durch Kali oder Ammoniak wird es vollständig zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak: $UrO . C_2O_3 + NH_4O . C_2O_3$. Frisch gefälltes Uranoxydulhydrat löst sich in saurem oxalsauren Ammoniak, die dunkelgrüne Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle dieses Doppelsalzes. Sie sind in Wasser löslich und werden durch Umkrystallisiren nicht zersetzt.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali: $5(UrO . C_2O_3) + KO . C_2O_3 + 10HO$ (?). Wird frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit saurem oxalsauren Kali gekocht, so löst sich nur wenig mit grüner Farbe, der gröfsere Theil verwandelt sich in ein graues Pulver, das etwas Kalisalz neben Uranoxydulsalz enthält, welches die angegebene Zusammensetzung hat.

Oxalsaures Vanadoxyd. Wird eine Lösung von Oxalsäure in der Wärme mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so bildet sich beim Abdampfen eine hellblaue durchscheinende, gummiartige Masse, die sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löst. —

Wird die blaue Lösung mit etwas Oxalsäure versetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdampfen blaue, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Die Zusammensetzung der beiden Salze ist noch nicht bekannt.

Oxalsaures Vanadoxyd-Kali. Wird eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit Vanadoxydhydrat gesättigt, so trocknet die Lösung zu einem dunkelblauen amorphen Firniss ein.

Oxalsaure Vanadsäure. Oxalsäure reducirt namentlich im

Ueberschuss die Vanadinsäure leicht, die zuerst gelbe Lösung wird daher bald blau. Bei Gegenwart von wenig Oxalsäure geht die Reduction nicht so leicht vor sich.

Wird oxalsaures Vanadoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und mit Wasser behandelt, so bildet sich eine gelbrothe Lösung von oxalsaurer Vanadinsäure, und beim Abdampfen bleibt diese Verbindung als eine rothgelbe, extractartige, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

Oxalsaures Wismuthoxyd: $BiO_3 . 3 C_2 O_3 + 4 HO$. Wird Wismuthoxyd mit einer Lösung von Oxalsäure oder von saurem oxalsauren Kali längere Zeit gekocht, so verwandelt es sich vollständig in ein weifses krystallinisches Pulver von neutralem oxalsauren Wismuthoxyd.

Wird das Salz wiederholt mit Wasser ausgekocht, so wird ihm Oxalsäure entzogen und es bleibt basisches Salz, $2 BiO_3 . 4 C_2 O_3 + 3 HO$, als ein weifses Krystallpulver, welches sich ziemlich leicht in Salzsäure, aber wenig in verdünnter Salpetersäure löst.

Oxalsaure Yttererde: $YO . C_2 O_3 + 3 HO$. Die Yttererdesalze werden durch Oxalsäure gefällt, der weifse Niederschlag ist anfangs voluminös käseartig, wird aber bald dichter. Das Salz ist in Wasser unlöslich, es löst sich nicht in Oxalsäure oder in oxalsaurem Ammoniak, auch nicht in verdünnter Salzsäure, es löst sich aber in Salpetersäure oder in concentrirter Salzsäure.

Wegen der Unlöslichkeit der oxalsauren Yttererde ist Oxalsäure das beste Fällungsmittel für die Salze dieser Erde.

Oxalsaure Yttererde-Kali fällt nieder, wenn ein Yttererdesalz mit oxalsaurem Kali versetzt wird. Es ist ein weifses dichtes Pulver, unlöslich im Wasser.

Oxalsaures Zinkoxyd: $ZnO . C_2 O_3 + 2 HO$. Das Salz bildet sich bei Einwirkung von gelöster Oxalsäure auf metallisches Zink. Am besten wird ein gelöstes Zinksalz mit freier Oxalsäure oder mit oxalsaurem Alkali gefällt. Es ist ein weifses, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser löslich. Ueber 100° verliert es alles Krystallwasser; beim Glühen geht Kohlensäure und Kohlenoxyd fort, und es bleibt reines Zinkoxyd zurück.

Das oxalsaure Zinkoxyd löst sich in verdünnten Säuren, in wässerigem reinem und in kohlensaurem Ammoniak, und in der Wärme auch bei Gegenwart anderer Ammoniaksalze, besonders des Salmiaks.

Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak: $ZnO . C_2O_3 + 2 (NH_4O . C_2 O_3) + 3 HO$. Eine Lösung von saurem oxalsauren Ammoniak wird mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, und das Filtrat langsam abgedampft. Die Verbindung entsteht auch, wenn eine Lösung von Zinkchlorid in Ammoniak mit Oxalsäure gefällt wird. Die aus der Lösung erhaltenen, milchweifsen, warzenförmigen Massen verwittern an der Luft, sie lösen sich nicht in kaltem Wasser, durch heifses Wasser werden sie zersetzt.

Oxalsaures Zinkoxyd-Kali: $ZnO . C_2O_3 + KO . C_2O_3 + 4 HO$. Aufgelöstes neutrales oxalsaures Kali nimmt beim Kochen oxalsaures Zinkoxyd auf; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen durchsichtigen Tafeln aus; diese verwittern an der Luft, lösen sich nicht in kaltem Wasser, heifses Wasser löst das Kalisalz daraus auf und lässt oxalsaures Zinkoxyd zurück.

Zinnoxyd löst sich in Oxalsäure leicht.

Oxalsaures Zinnoxydul: $SnO.C_2O_3$. Wässerige Oxalsäure löst Zinn unter Gasentwickelung auf; die so erhaltene saure Lösung giebt beim Abdampfen eine hornartige, in Wasser wieder lösliche Mase, vielleicht ein saures Salz.

Wird eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxydul zu einer kochenden Lösung von Oxalsäure gesetzt, bis Krystalle anfangen sich abzuscheiden, so bilden sich beim Erkalten glänzende Krystallnadeln, diese sind in kaltem Wasser unlöslich, durch kochendes Wasser werden sie theilweise zersetzt. — Das oxalsaure Zinnoxydul löst sich in heifsen Lösungen von salpetersaurem Ammoniak oder Salmiak. Es bildet mit den oxalsauren Alkalien lösliche Doppelsalze, diese entstehen sowohl bei Auflösung von oxalsaurem Zinnoxydul in neutralem oxalsauren Alkali, oder wenn Zinnoxydulhydrat mit Lösungen der sauren oxalsauren Alkalisalze digcrirt wird. Diese Doppelsalze sind in kaltem Wasser löslich, die Lösungen werden nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich, trübe, wobei sich bald ein weifser gallertartiger, bald ein schwarzer Niederschlag abscheidet.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Ammoniak bildet grofse, anscheinend dem rhombischen System angehörende Krystalle; beim Erhitzen schmilzt es und detonirt dann.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Kali, $SnO.C_2O_3 + KO.C_2O_3 + HO$, ist mit dem Ammoniakdoppelsalz isomorph.

Das oxalsaure Zinnoxydul-Natron krystallisirt in wasserfreien Krystallen.

Oxalsaure Zirkonerde. Die gelösten Zirkonerdesalze werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Salze gefällt, es schlagen sich weifse Flocken nieder, welche nach dem Trocknen opalfarbig sind; sie sind weder in Wasser, noch in wässeriger Oxalsäure, auch nicht in der Siedhitze löslich. *Fe.*

Oxalsäure, Bestimmung derselben und Trennung von andern Säuren. Die Oxalsäure ist in ihrem reinen Zustande leicht zu erkennen durch ihre physikalischen Eigenschaften, und dadurch, dass sie sich beim Erhitzen zum Theil unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil derselben in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt, ohne dass hierbei Kohle abgeschieden wird, wenn die Oxalsäure rein war. Die meisten oxalsauren Salze sind unlöslich in Wasser; nur die oxalsauren Alkalien lösen sich, sind jedoch schwerlöslich, besonders die sauren Salze; neben diesen Salzen sind noch die oxalsauren Verbindungen einiger schwächeren Basen, wie Chromoxyd, Eisenoxyd u. s. w., in Wasser löslich.

Die oxalsauren erdigen Alkalien sind in Wasser unlöslich, namentlich das Kalksalz; der oxalsaure Kalk löst sich auch nicht in wässeriger Oxalsäure, noch in Essigsäure; er löst sich in Salpetersäure oder Salzsäure aber nur in einem Ueberschuss dieser Säuren. Wegen dieser Unlöslichkeit des Kalksalzes fällt die freie Oxalsäure das Kalkwasser, wie auch Kalksalze, und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk wird durch die freie Säure noch gefällt; überschüssige Oxalsäure löst diesen Niederschlag nicht auf.

Die meisten schweren Metalloxydsalze, die Salze von Blei, Kupfer, Silber u. s. w. werden durch freie Oxalsäure wie durch oxalsaure Alkalien

gefällt; die in Wasser unlöslichen oxalsauren Metalloxyde sind meistens kaum löslich in wässeriger Oxalsäure, sie lösen sich in überschüssigen Mineralsäuren, und oft auch in oxalsauren Alkalien, mit letzteren lösliche Doppelsalze bildend.

Die löslichen oxalsauren Salze von Chromoxyd, Eisenoxyd und einigen anderen Basen bilden mit den oxalsauren erdigen Alkalien, und so auch mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze; bei Gegenwart von Chromoxyd, Eisenoxyd und ähnlichen Basen wird Kalk durch oxalsaures Salz nicht vollständig gefällt, sowie auch die Oxalsäure aus diesen Verbindungen durch Kalksalz nicht vollständig gefällt wird.

Umgekehrt werden auch die genannten Oxyde bei Gegenwart von Oxalsäure durch Alkalien nicht vollständig gefällt. Wird die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, so erhält man auf Zusatz von überschüssigem kohlensauren Kali eine rothe Lösung, und erst nach längerem Stehen scheidet sich ein wenig Eisenoxydhydrat ab; beim Kochen fällt wohl das Eisenoxydhydrat schneller, aber auch nicht vollständig nieder.

Bei Zusatz von kohlensaurem Natron verhält sich die Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd ähnlich wie bei kohlensaurem Kali, nur trübt sich die Flüssigkeit etwas rascher, Ammoniak fällt dagegen das Eisenoxyd auch bei Gegenwart von Oxalsäure vollständig. Ein gelöstes Chromoxydsalz verhält sich auf Zusatz von Oxalsäure gegen Alkalien ähnlich wie das Eisenoxydsalz.

Lösungen von oxalsaurem Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd und Vanadinsäure werden namentlich unter Einfluss des Sonnenlichts leicht reducirt, wobei sich die Oxalsäure theilweise in Kohlensäure verwandelt, während sich ein oxalsaures Oxydulsalz bildet.

Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd und Chromsäure mit freier Oxalsäure zusammengebracht, oxydiren diese in ähnlicher Weise, wie die vorigen Oxyde, es bildet sich Kohlensäure und oxalsaures Manganoxydul, Bleioxyd oder Chromoxyd. Bei überschüssigem Hyperoxyd und Zusatz von hinreichend Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure verwandelt. Auf neutrale oxalsaure Salze wirken die genannten Oxyde nicht zerlegend ein, bei Zusatz von hinreichend Säure wird jedoch die Oxalsäure wieder vollständig in Kohlensäure verwandelt.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit freier Oxalsäure versetzt, so scheidet sich namentlich beim Kochen der Flüssigkeit das Gold metallisch ab; ist überschüssige Oxalsäure vorhanden, so scheidet sich beim Kochen alles Gold ab; bei Ueberschuss von Goldchlorid wird alle Oxalsäure oxydirt. Oxalsaure Salze bewirken die Reduction des Goldchlorids erst bei Zusatz von freier Säure; bei Gegenwart von überschüssiger Oxalsäure ist die Reduction ganz unvollständig, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist; Schwefelsäure und Phosphorsäure hindern die Abscheidung und vollständige Reduction des Goldes durchaus nicht.

Wird getrocknete Oxalsäure oder ein wasserfreies oxalsaures Salz mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht, so erfolgt schon in der Kälte Zerlegung, die Oxalsäure zerfällt, ohne Abscheidung von Kohle, in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase sich zu gleichem Volumen entwickeln. Nimmt man Krystallwasser enthaltende Oxalsäure oder oxalsaure Salze, und übergiefst diese mit den 4- bis 6fachem Schwefelsäurehydrat, so erfolgt die Zerlegung erst bei mäfsigem Erwär-

men; mit verdünnter Schwefelsäure erst bei stärkerem Erhitzen; die Producte sind aber immer dieselben, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Beim Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt; je nach der Stärke der Verwandtschaft der Base zu Kohlensäure und Sauerstoff bilden sich hierbei verschiedene Producte. Manche oxalsauren Salze, wie die Alkalisalze entwickeln nur Kohlenoxyd und es bleibt reines kohlensaures Salz zurück; andere Salze geben Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure, und es bleibt dann ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Metalloxyd zurück, wie bei oxalsaurem Kalk und bei anderen Metalloxydsalzen; oder es entwickeln sich auch Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen, und es bleibt reines Metalloxyd zurück. Der Rückstand bei den erwähnten Zersetzungen ist zuweilen statt weifs, etwas grau gefärbt, beim Lösen in Wasser oder in verdünnter Säure bleibt dann eine Spur Kohle zurück; sie rührt wohl hauptsächlich von fremden der Oxalsäure beigemengten Substanzen her, zum Theil vielleicht von Reduction einer geringen Menge von Kohlenoxyd. Die oxalsauren Salze der leicht reducirbaren Metalloxyde geben beim Glühen reine Kohlensäure und hinterlassen, wenn das Glühen beim Abschluss der Luft erfolgte, reines Metall.

Hiernach ist die Oxalsäure für sich wie in ihren Salzen leicht von anderen organischen Säuren zu unterscheiden; sie zeichnet sich dadurch aus, dass auch die freie Säure die Kalksalze und selbst eine Lösung von schwefelsaurem Kalk fällt, dass dieser Niederschlag weder in freier Oxalsäure noch in Essigsäure sich löst. Ausgezeichnet ist ferner die Reduction von Goldchlorid unter Bildung von Kohlensäure; dann die Reduction von Manganhyperoxyd und das Verhalten der Säure und ihrer Salze beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure; charakteristisch ist hier die Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne Abscheidung von Kohle, also ohne dass die Masse sich schwärzt.

Zur quantitativen Bestimmung von Oxalsäure wird die Säure entweder als oxalsaurer Kalk abgeschieden, oder sie wird zu Kohlensäure oxydirt, und aus deren Gewicht die Menge der Oxalsäure berechnet.

Soll die Oxalsäure im freien Zustande oder in einem Alkalisalz bestimmt werden, so geschieht dies durch Fällen der neutralen Lösung mittelst eines löslichen Kalksalzes, Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Ist die Lösung des oxalsauren Salzes sauer, so wird sie zuerst durch Zusatz von Ammoniak genau neutralisirt; ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, da dasselbe leicht Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich dann kohlensaurer Kalk mit dem oxalsauren niederschlagen könnte. Um die Quantität des Niederschlags zu ermitteln, ist es nicht wohl thunlich, das Gewicht desselben unmittelbar zu bestimmen; denn lufttrocken enthält der Niederschlag Wasser, es würde zu unsicher seyn, daraus die Menge des trockenen Salzes zu berechnen, es ist aber schwierig das Salz vollständig auszutrocknen; bei 100° bleibt noch Wasser zurück. Es ist daher am zweckmäfsigsten, den oxalsauren Kalk zuerst zu glühen zur Zerstörung der Oxalsäure, und dann den Rückstand, ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Kalk, mit kohlensaurem Ammoniak wiederholt zu behandeln, bis er vollständig in reinen kohlensauren Kalk verwandelt wurde, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass der Rückstand vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, aber auch stark genug erhitzt ist, so dass er kein Wasser mehr enthält. Aus dem Gewicht des kohlensauren Kalks berechnet sich dann leicht das Gewicht der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes. Auch kann der oxalsaure

Kalk durch Uebergiefsen mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 2 bis 3 Thln. Alkohol und vorsichtiges, zuletzt bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen in wasserfreien schwefelsauren Kalk verwandelt werden, aus dessen Gewicht sich dann die Menge der oxalsauren Verbindung berechnet.

Um in den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, können sie, wenn sie in Essigsäure löslich sind, in der essigsauren Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt werden. Allen in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen kann die Säure durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron vollständig entzogen werden; die Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, und darauf mit essigsaurem Kalk gefällt; oder es kann die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit Ammoniak neutralisirt, und danach mit Chlorcalcium gefällt werden.

Die Bestimmung des Kalks durch Oxalsäure ist im Ganzen genauer, als umgekehrt die Bestimmung der Oxalsäure durch Kalk. Die Ursachen sind folgende. Beim Fällen der Oxalsäure mit überschüssigem Kalksalz fällt eine Verbindung nieder von oxalsaurem Kalk mit dem zugesetzten Kalksalz (z. B. mit Chlorcalcium, s. bei oxalsaurem Kalk unter »Oxalsaure Salze«); beim Auswaschen mit vielem Wasser wird freilich die Verbindung zersetzt und das dem oxalsauren Kalk beigemengte Kalksalz gelöst, doch bleibt gern eine geringe Menge desselben bei dem oxalsauren Kalk trotz vielen Auswaschens zurück. — Wurde der oxalsaure Kalk aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit niedergeschlagen, so bildet sich beim Auswaschen, wenn die Luft nicht sehr sorgfältig abgehalten wird, leicht kohlensaurer Kalk, der mit dem oxalsauren niederfällt, so dass also auch dadurch ein Ueberschuss erhalten werden kann.

Aus Auflösungen, welche Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Uranoxyd und ähnliche Metalloxyde enthalten, wird die Oxalsäure durch Kalksalze nicht vollständig gefällt, indem sich hier lösliche Doppelsalze bilden; um aus solchen Verbindungen die Oxalsäure zu fällen, muss man zuerst das Metalloxyd mittelst Ammoniak oder Kali abscheiden, und dann die Oxalsäure durch ein zugesetztes Kalksalz ausfällen, oder die Oxalsäure muss nach einer der folgenden Methoden bestimmt werden.

Die Oxalsäure wird, wie oben erwähnt, durch Kochen mit Goldchlorid zu Kohlensäure oxydirt, wobei sich metallisches Gold abscheidet. Zu dieser Bestimmungsmethode wird die Oxalsäure oder das lösliche oxalsaure Salz in einem Kolben mit gelöstem Goldchlorid, oder besser mit einer Lösung von Goldchlorid-Chlornatrium übergossen, und die Flüssigkeit längere Zeit gekocht, worauf man sie noch einige Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, aber nicht im directen Sonnenlicht, weil dadurch auch schon ohne Oxalsäure etwas Gold reducirt werden könnte. Beim längeren Kochen ballt sich das Gold meistens zu kleinen Klumpen zusammen, die leicht aus der Flüssigkeit herausgenommen und abgewaschen werden können, worauf sie geglüht und gewogen werden. Das Filtrat wird gegen Staub geschützt, längere Zeit an einen warmen Ort gestellt, wobei sich kein Gold mehr abscheiden wird, wenn die Zersetzung der Oxalsäure vollständig war.

Ist das zu untersuchende oxalsaure Salz in Wasser unlöslich, so wird es in Salzsäure gelöst, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist; die Lösung wird mit hinreichend Wasser verdünnt und dann wie ange-

geben mit Goldchlorid-Natrium behandelt. Bei Gegenwart von Salzsäure, besonders wenn sie im Ueberschuss vorhanden oder nicht hinreichend verdünnt ist, wird die Reduction des Goldes oft unvollständig. Statt das oxalsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, ist es oft besser, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure die Oxalsäure daraus frei zu machen und dann die Flüssigkeit mit dem Goldsalz zu behandeln. Da 1 Aeq. Goldchlorid (Au_2Gl_3) und 3 At. Oxalsäure ($3\,C_2O_3$) bei der Zersetzung 6 At. Kohlensäure ($6\,CO_2$) und 2 At. Gold (2 Au) geben, so entspricht also 1 Aeq. Oxalsäure (C_2O_3) $= {}^2/_3$ At. Au, oder 1 Gewichtstheil Gold entspricht 0,54915 Gewichtstheilen wasserfreier Oxalsäure, oder 0,68643 Oxalsäurehydrat oder 0,96101 krystallisirter Oxalsäure.

Da die Oxalsäure, gleichgültig ob frei oder an irgend eine Base gebunden, beim Behandeln mit überschüssigem Manganhyperoxyd in Berührung mit nicht zu verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird, so lässt sich hierauf ein weiteres Verfahren zu ihrer quantitativen Bestimmung gründen. Es ist dies ganz dasselbe Verfahren, welches zur Untersuchung des Braunsteins von Thomson zuerst vorgeschlagen und von Will und Fresenius verbessert wurde (s. unter »Braunstein« im Supplem.); nur ist der Braunstein im Ueberschuss anzuwenden, und die Oxalsäure wird, wenn sie frei ist, zuerst mit Ammoniak genau neutralisirt; oxalsaure Salze werden unmittelbar zu dem Braunstein gebracht. Dass der Braunstein keine kohlensaure Salze enthalten darf, ist selbstverständlich.

2 Aeq. Kohlensäure entsprechen hier 1 Aeq. Oxalsäure.

Endlich kann die Oxalsäure auch durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt werden. Wird ein oxalsaures Salz mit einer gewogenen Menge von geschmolzenem Boraxglas zusammengeschmolzen, so geht die Oxalsäure vollständig fort; da aber die meisten oxalsauren Salze auch Krystallwasser enthalten, welches oft erst weit über 100° fortgeht, so ist der Gewichtsverlust Säure + Wasser.

Die Oxalsäure ist zuweilen in Salzgemengen neben Kohlensäure und Phosphorsäure zu bestimmen.

Um bei Gegenwart von kohlensauren Salzen die Oxalsäure zu bestimmen, muss die erstere durch verdünnte Säuren zuvor ausgetrieben werden.

Sind oxalsaure und phosphorsaure Salze mit einander gemengt, so kann die Lösung derselben in Wasser oder in verdünnten Säuren mit Manganhyperoxyd oder mit Goldchlorid-Natrium behandelt werden unter den Vorsichtsmaafsregeln, welche oben angegeben sind. Soll die Phosphorsäure auch quantitativ bestimmt werden, so ist es vortheihaft, das Verfahren mit Goldchlorid-Natrium anzuwenden; aus der rückständigen Lösung, welche keine Oxalsäure mehr enthält, wird dann das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. *Fe.*

Oxalsalpetersäure s. unter **Oxalsäure**; **Zersetzung durch Salpetersäure.**

Oxaluranilid s. **Anilide** Suppl.

Oxalursäure. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure, 1838 von Liebig und Wöhler entdeckt.

Die Zusammensetzung der Oxalursäure ist $HO . C_6 H_3 N_2 O_7$.

Die Säure enthält die Elemente von Harnstoff ($C_2 O_2 N_2 H_4$) und 2 Aeq. Oxalsäurehydrat 2 ($HO . C_2 O_3$) minus 2 Aeq. Wasser; oder sie lässt sich betrachten als eine Oxaminsäure ($HO . C_2 O_3 + NH_2 . C_2 O_2$), welche statt aus saurem oxalsauren Ammoniak, aus saurem oxalsauren Harnstoff entstanden ist, und daher statt NH_2 den Körper $C_2 O_2 N_2 H_3$ enthält, also eine harnstoffgepaarte Oxaminsäure: $HO . C_2 O_3 + (C_2 O_2 N_2 H_3) C_2 O_2$. Man könnte diese Säure, in welcher Harnstoff die Rolle des Ammoniaks übernimmt, als Uridsäure (von *Urea*, Harnstoff) bezeichnen, dann wäre diese Verbindung die Oxaluridsäure, entsprechend der Oxaminsäure.

Wird Harnsäure in sehr verdünnter warmer Salpetersäure gelöst, und sogleich nach der Abkühlung mit Ammoniak neutralisirt und wieder abgedampft, so krystallisirt beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung unreines oxalursaures Ammoniak in concentrisch gruppirten gelben Nadeln; durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle wird das Salz farblos erhalten. Am leichtesten lässt sich oxalursaures Salz aus der Parabansäure ($2 HO . C_6 N_2 O_4$) erhalten; wird diese in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so verwandelt sich die Parabansäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure, und beim Erkalten erstarrt die nicht zu verdünnte Lösung zu einem Krystallbrei von oxalursaurem Ammoniak. Auch bei gewöhnlicher Temperatur schon geht das gelöste parabansaure Ammoniak, aber nur allmälig in oxalursaures Salz über. Wird kohlensaurer Kalk mit gelöster Parabansäure erhitzt, so bildet sich ebenfalls oxalursaures Salz.

Die Oxalursäure entsteht noch aus mehreren anderen Oxydationsproducten der Harnsäure, so wenn man eine Lösung von Murexan der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt, bis die anfangs purpurrothe Lösung entfärbt ist; oder wenn man Alloxantin in Berührung mit Ammoniak der Luft aussetzt.

Zur Darstellung der reinen freien Oxalursäure wird reines oxalursaures Ammoniak in warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure versetzt und schnell erkaltet; sie scheidet sich als meistens lockeres Krystallpulver ab, welches durch Abwaschen mit Wasser gereinigt wird.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Lösung schmeckt und reagirt sauer. Mit Wasser längere Zeit gekocht, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff.

Die Oxalursäure neutralisirt die Basen vollständig, das Kalksalz der Säure ist in vielem Wasser löslich, auch das oxalursaure Silberoxyd löst sich in kochendem Wasser, ohne dabei verändert zu werden.

Oxalursaures Ammoniak: $NH_4 O . C_6 H_3 N_2 O_7$. Dieses Salz wird direct aus der Parabansäure durch Kochen mit Ammoniak und Wasser erhalten, oder durch Sättigen der Oxalursäure mit Ammoniak; es krystallisirt in weifse seidenglänzenden Nadeln; bei 120° verliert es nicht an Gewicht. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leichter als die freie Säure; in heifsem Wasser löst das Salz sich leicht.

Oxalursaurer Kalk. Aus einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium scheidet sich auf Zusatz von oxalursaurem Ammoniak neutraler oxalursaurer Kalk nach einiger Zeit in glänzenden durchsichtigen Krystallen ab, welche sich in Wasser schwierig lösen.

Werden verdünnte Lösungen von oxalursaurem Ammoniak und Chlor-

calcium mit überschüssigem Ammoniak gemengt, oder wird freie Oxalursäure mit Kalkwasser übersättigt, so bildet sich ein dicker gallertartiger Niederschlag von basisch oxalursaurem Kalk, welcher sich schwierig, aber doch vollständig in Wasser, leicht jedoch in Essigsäure oder anderen Säuren löst.

Oxalursaures Silberoxyd: $AgO . C_6 H_3 N_2 O_7$. Die löslichen neutralen oxalursauren Salze fällen neutrales salpetersaures Silberoxyd in dicken weifsen Flocken; der Niederschlag löst sich in heifsem Wasser ohne Veränderung, und beim Erkalten bilden sich lange feine, seideglänzende Nadeln von oxalursaurem Silberoxyd; diese enthalten kein Krystallwasser; beim Erhitzen hinterlassen sie, ohne zu verpuffen, reines metallisches Silber. *Fe.*

Oxalvinomethylid s. Oxalsaure Salze: Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd.

Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsaures Aethyloxyd.

Oxalyl. Wenn man den Körper $C_2 O_2$ als Radical der Oxalsäure, sowie in manchen Zersetzungsproducten von Alkohol, Aether, Essigsäure durch Chlor vorhanden annehmen will, so kann man dieses Radical, nach Berzelius, als Oxalyl bezeichnen. Berzelius hielt es aber überhaupt nicht für wahrscheinlich, dass Radicale Sauerstoff enthalten. *Fe.*

Oxamelanil syn. mit Melanoximid s. Anilin Suppl.

Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123) i. e. Oxaminsaures Aethyloxyd s. bei: Oxaminsaure Salze.

Oxamethylan syn. mit Oxaminsaurem Methyloxyd s. den Art. unter Oxaminsaure Salze.

Oxamid. Oxalamid. Das Amid des neutralen oxalsauren Ammoniaks, 1830 von Dumas als Zerlegungsproduct dieses Salzes beim Erhitzen entdeckt; 1834 fand Liebig, dass das Product, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther entsteht und welches schon 1817 Bauhof bemerkt und für eine Verbindung von Oxaläther mit Ammoniak gehalten hatte, auch Oxamid sey.

Das Oxamid ist $NH_2 . C_2 O_2$, d. i. oxalsaures Ammoniak minus 2 Aeq. Wasser, $NH_4 O . C_2 O_3 - 2 HO$; es lässt sich auch als ein Cyanhydrat $C_2 N . 2 HO$ ansehen, für welche Zusammensetzung manche der Erscheinungen, welche die Zersetzung des Oxamids zeigt, sprechen; nach dieser Zusammensetzung würde es dann entstehen, indem das oxalsaure Ammoniak sich beim Erhitzen zerlegt in Cyan und Wasser:

$$NH_4 O . C_2 O_3 = C_2 N + 4 HO.$$

In *statu nascenti* sollten dann 2 Aeq. Wasser mit Cyan sich zu Oxamid vereinigen (Völckel). Analog müsste man dann alle Amide als die Wasserverbindung der Nitrile betrachten, Benzamid $NH_2 . C_{14} H_5 O_2 . = C_{14} H_5 N$ (Benzonitril) $+ 2 HO$.

Das Oxamid bildet sich beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak, sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Aethyl- oder

Methyloxyd; es entsteht auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium neben Nitroprussidkalium (Playfair).

Zur Darstellung von Oxamid ist es am vortheilhaftesten, wässeriges Ammoniak mit reinem oder mit in Weingeist gelöstem Oxaläther zu mischen und längere Zeit in Berührung zu lassen, so lange sich noch Oxamid abscheidet. Oder man destillirt 1 Thl. Sauerkleesalz mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure und schüttelt das rohe Destillat mit starkem wässerigen Ammoniak; das sich abscheidende unreine Oxamid muss erst mit Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen werden.

Um aus oxalsaurem Ammoniak Oxamid darzustellen, wird das Salz in einer Retorte bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, im Retortenhals sammelt sich Oxamid und kohlensaures Ammoniak und es bildet sich Wasser, aufserdem entstehen unzweifelhaft als secundäre Zersetzungsproducte Kohlenoxyd und Cyan; man erhält hier nur wenig (4 bis 5 Proc.) Oxamid, weil die Temperatur, bei welcher es sich bildet, und diejenige, bei welcher es sich zersetzt, sehr nahe bei einander liegen. Vortheilhafter ist es, oxalsaures Ammoniak mit schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak gemengt zu destilliren; das Destillat enthält neben Oxamid auch kohlensaures Ammoniak, doch erhält man eine gröfsere Ausbeute ($^1/_{12}$ vom oxalsaurem Ammoniak).

Das Oxamid ist nach dem Auswaschen mit Wasser ein weifses, lockeres oder krystallinisches Pulver, es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt neutral, es löst sich nur in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem Wasser, aus dieser Lösung krystallisirt es in undeutlich krystallinischen Blättchen; etwas leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol oder Aether. Bei nicht zu hoher Temperatur in weiten offenen Röhren erhitzt, sublimirt es als ein weifses krystallinisches Pulver. Wird Oxamid mit Wasser gekocht und hierbei nach und nach Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so lange es noch entfärbt wird, so bildet sich eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Oxamid, $HgO + 2(C_2O_2 . NH_2)$ als ein weifses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver (Dessaignes) [1]. Die wässerige Lösung des Oxamids fällt nicht die Kalksalze.

Zersetzungen des Oxamids: 1) Durch Wärme. Wird das Oxamid in eine Retorte erhitzt, so schmilzt es unvollständig und zersetzt sich theilweise, wobei sich unter anderen Producten Cyan, Cyansäure und Ammoniak bilden. Wird das Oxamid luftdicht in ein Metallrohr eingeschlossen, und darin auf 310° erhitzt, so zersetzt es sich in Cyan, Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak. Ein Gemenge von Oxamid und Sand in einer Röhre auf 300° erhitzt, giebt dieselben Producte. Wird der Dampf von Oxamid durch eine 2 Fufs lange glühende Glasröhre geleitet, so zerfällt es in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Cyanammonium und Harnstoff, welches letztere Product als ein öliges Destillat erscheint, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Hierbei scheidet sich keine Kohle ab:

$$\underbrace{4\,(C_2O_2NH_2)}_{\text{Oxamid.}} = 2\,CO + 2\,CO_2 + \underbrace{NH_4Cy}_{\text{Cyanammonium.}} + \underbrace{C_2N_2H_4O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

2) Durch Salpetersäure. Wird 1 Thl. Oxamid mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht gekocht, so zerfällt es, und ent-

[1]) Annal. de Chem. u. Pharm. LXXXII, S. 233.

wickelt sich ein Gasgemenge, welches zu $^1/_4$ aus Stickstoff, $^1/_4$ aus Stickoxydul und zu $^1/_2$ aus Kohlensäure besteht. — Ganz concentrirte Salpetersäure zerlegt das Oxamid beim Kochen in Kohlensäure und Ammoniak.

3) Durch Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze auf Oxamid ein, es bildet sich dann schwefelsaures Ammoniak, während Kohlensäure und Kohlenoxyd sich zu gleichen Maafsen gasförmig entwickeln.

4) Durch Chlor. Wird Chlorwasser längere Zeit mit Oxamid in Berührung gelassen, so verschwindet letzteres vollständig, es bildet sich Salzsäure und Oxalsäure, vielleicht auch Chlorstickstoff, der sich aber weiter zersetzt, ohne dass Salmiak entsteht.

5) Durch verdünnte Säuren. Beim Kochen von Oxamid mit verdünnten wässerigen Säuren entsteht aus dem Oxamid, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und ein Ammoniaksalz.

6) Durch Kalium. Wird Kalium mit Oxamid gelinde erwärmt, so bildet sich unter Feuererscheinung Cyankalium.

7) Durch Alkalien. Wässerige Alkalien zersetzen schon bei gelinder Wärme, schneller beim Kochen das Oxamid, es entwickelt sich Ammoniak, indem zugleich oxalsaures Alkali sich bildet.

Selbst wässeriges Ammoniak löst schon bei mittlerer Temperatur allmälig das Oxamid auf unter Bildung von oxalsaurem Ammoniak. Wird daher zu einer heifsen Lösung von Oxamid in Wasser, die für sich das salpetersaure oder essigsaure Bleioxyd nicht fällt, etwas Ammoniak gesetzt, so schlägt sich jetzt auf Zusatz von Bleisalz basisches oxalsaures Bleioxyd nieder.

8) Durch Wasser. Das Oxamid wird durch längere Berührung mit kaltem Wasser und selbst beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt; wird Oxamid aber mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 224° erhitzt, so bildet sich unter Aufnahme von Wasser oxalsaures Ammoniak. *Fe.*

Oxaminsäure. Oxalsaures Oxamid. Oxamidoxalsäure. Zersetzungsproduct des sauren oxalsauren Ammoniaks, 1842 von Balard entdeckt. Die Oxaminsäure ist $HO\,.\,C_4H_2NO_5$; sie enthält die Elemente des sauren oxalsauren Ammoniaks minus 2 Aeq. Wasser:

$$\underbrace{HO\,.\,C_2O_3 + NH_4O\,.\,C_2O_3}_{\text{saures oxalsaures Ammoniak}} - 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,C_4H_2NO_5}_{\text{Oxaminsäure.}}$$

Die Säure lässt sich auch als eine gepaarte Säure des Oxamids, als Oxamid-Oxalsäure ansehen, und dann ist ihre rationelle Zusammensetzung: $HO.C_2O_3;\ (NH_2C_2O_2)$ oder $HO\left\{\begin{matrix}C_2O_2,\ H_2N\\ C_2O_3.\end{matrix}\right.$

Die Oxaminsäure bildet sich bei der trockenen Destillation von saurem oxalsauren Ammoniak und bei Einwirkung von Ammoniak auf überschüssigen Oxaläther.

Um Oxaminsäure darzustellen, wird getrocknetes saures oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte oder in einem anderen passenden Gefäfs im Oelbade bis auf 220° bis 230° erhitzt, wobei man es im Anfang von Zeit zu Zeit umrührt, bis die ganze Masse geschmolzen ist. Sie wird dann bei der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie anfängt sich gelb zu färben und das Aufblähen aufhört. Da die Oxaminsäure sich

auch leicht weiter zerlegt, so zerfällt das saure Ammoniaksalz nicht einfach in die neue Säure und Wasser, sondern es bilden sich zugleich noch andere Zersetzungsproducte; Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Ameisensäure entwickeln sich im Anfang, und wenn deren Bildung aufhört, wenn das Aufblähen nachlässt und sich ammoniakalische Producte, kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium bilden, muss mit dem Erhitzen aufgehört werden. Der Rückstand enthält jetzt am meisten Oxaminsäure, aufserdem oxalsaures Ammoniak und einen gelben Körper.

Der Rückstand der Destillation wird in der hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, dabei bleibt der gelbe Körper zurück; beim Verdampfen des Filtrats im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich die Oxaminsäure pulverförmig ab. Um aus der Mutterlauge, welche Oxaminsäure und Oxalsäure enthält, die erstere abzuscheiden, wird die Lösung mit Ammoniak gesättigt, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser abgewaschen, darauf in kochendem Wasser gelöst, wobei sich der oxaminsaure Baryt löst; ist die Lösung gelb, so wird sie durch Kohle entfärbt; beim Erkalten krystallisirt dann farbloser oxaminsaurer Baryt, der in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt wird, um die reine Oxaminsäure zu erhalten.

Um die rohe Oxaminsäure, wie sie in dem Destillationsrückstand enthalten ist, zu reinigen, kann sie auch mit Zusatz von Ammoniak gelöst werden; die Lösung mit Blutkohle entfärbt, lässt auf Zusatz von Schwefelsäure die Oxaminsäure pulverig fallen.

Die Oxaminsäure ist ein weifses, zuweilen krystallinisches, sauer schmeckendes Pulver, sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, indem sich wieder saures oxalsaures Ammoniak bildet. In Alkohol ist sie löslich, beim Verdunsten bleibt die Säure als grobkörniges Pulver zurück. Sie ist nicht flüchtig, und verwandelt sich über 230° in kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium, indem ein rother oder rothgelber, bitter schmeckender, in Wasser unlöslicher Körper zurückbleibt.

Beim Kochen oder beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Hitze nimmt die Oxaminsäure Wasser auf; noch leichter bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren. *Fe.*

Oxaminsaure Salze. Die oxaminsauren Salze sind wenig bekannt; sie sind zum Theil schwer löslich in Wasser, ihre wässerige Lösung wird beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den oxalsauren Salzen durch die Löslichkeit des Kalk- und Barytsalzes, die löslichen oxaminsauren Alkalien fällen daher nur die concentrirten, nicht die verdünnten Lösungen der Kalk- und Barytsalze.

Oxaminsaures Aethyloxyd. Oxamethan von Dumas. Aetheroxamid von Mitscherlich. Oxaminäther. Oxamid-Oxalsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \,.\, C_2O_3 ; NH_2C_2O_2$. Diese von Dumas entdeckte Verbindung ist zunächst durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäureaether erhalten; durch Einwirkung von Oxaminsäure auf Alkohol ist sie noch nicht dargestellt. Das Oxamethan lässt sich auch ansehen als eine Verbindung von oxalsaurem Aethyloxyd mit Oxamid (die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung s. Bd. I, S. 123).

Chloroxamethan s. Oxalsaures Aethyloxyd, Zersetzung durch Chlor und Ammoniak,

Oxaminsaures Ammoniak: $NH_4O \, . \, C_2O_3; NH_2C_2O_2$. Das Salz wird erhalten, indem das Barytsalz mit der Lösung einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak gekocht wird; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln.

Oxaminsaures Amyloxyd. Oxamylan. Oxamid-Oxalsaurer Amyläther. Amylätheroxamid: $C_{10}H_{11}O \, . \, C_2O_3; NH_2C_2O_2$. Dieser Aether ist 1844 von Balard entdeckt; er wird erhalten, wenn oxalsaures Amyloxyd für sich oder in weingeistiger Lösung mit Ammoniakgas behandelt wird; er scheidet sich in unregelmäfsigen Krystallkrusten ab. Das Oxamylan ist löslich in Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung wieder heraus; in Wasser ist es nicht löslich, wird aber durch Kochen damit zersetzt und zerfällt in Fuselöl und Oxaminsäure; in derselben Weise wirken wässerige Alkalien zerlegend darauf ein.

Oxaminsaurer Baryt: $BaO \, . \, C_2O_3; NH_2C_2O_2 + 3 \, HO$. Das Salz entsteht beim Fällen einer Lösung des oxaminsauren Ammoniaks mit einem Barytsalz, aber nur aus concentrirten Lösungen. Der aus solchen Lösungen erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Salz verliert erst bei 150° alles Krystallwasser.

Oxaminsaurer Kalk. Das Kalksalz verhält sich ganz ähnlich wie das Barytsalz, es wird nur aus concentrirter Lösung gefällt, lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und kann dadurch von beigemengtem oxalsauren Salz getrennt werden.

Oxaminsaures Methyloxyd. Oxamethylan. Oxal-Formamester (Gmelin). Oxamid-Oxalsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \, . \, C_2O_3; NH_2C_2O_2$. Diese Verbindung ist von Dumas und Péligot 1835 entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Methyloxyd in der Wärme; dieses wird in einem Strom von Ammoniakgas bis zum Schmelzen erwärmt, so lange es noch Ammoniak absorbirt. Danach wird die Masse in warmem Alkohol bis zur Sättigung gelöst, beim Erkalten krystallisirt das Oxamethylan in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen; die Verbindung ist, nach de la Provostaye, isomorph mit dem oxaminsaurem Aethyloxyd. Sie löst sich leicht und ohne Zersetzung in Alkohol; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt; wird die Flüssigkeit beim Kochen durch erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhalten, so krystallisirt beim Erkalten oxaminsaures Ammoniak. Hiernach ist die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung nicht zweifelhaft; früher sah man sie, wie die analogen Verbindungen des Aethyls und Amyls, für Verbindungen an von oxalsaurem Methyloxyd mit Oxamid.

Oxaminsaures Silberoxyd: $AgO \, . \, C_2O_3; NH_2C_2O_2$. Das Silberoxydsalz fällt nieder beim Vermischen von gelöstem oxaminsauren Ammoniak oder Baryt mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd; es bildet zuerst ein durchsichtiges gallertartiges Magma, welches bald undurchsichtig wird; es löst sich beim Erhitzen in der Mutterlauge und krystallisirt beim Erkalten in weifsen seideglänzenden Nadeln. Die Krystalle schwärzen sich am Licht, wie beim Erwärmen auf 150°, wobei kein Wasser gebildet wird. *Fe.*

Oxamylan syn. mit **Oxaminsaurem Amyloxyd**, s. Oxaminsaure Salze.

Oxanilamid, Oxanilid, Oxanilid-Oxamid s. Anilide Suppl.

Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Suppl.

Oxatyl nennt Löwig das von ihm angenommene Radical der Oxalsäure, C_2; Oxatylsäure C_2, O_3 ist die Oxalsäure. *Fe.*

Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II, S. 382), so genannt, weil man darin das Radical der Oxalsäure ($C_2 O_2$) annehmen kann als verbunden mit Imid (N H). *Fe.*

Oxurinsäure oder weifse Purpursäure nennt Vauquelin ein Product, welches er durch Behandeln von Harnsäure mit Salpetersäure erhielt, indem die saure Lösung mit Kalkmilch versetzt ward; diese Säure ist jedenfalls ein unreines Product, zum Theil Alloxan und Alloxansäure (L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, 1829 II. 2, S. 856). *Fe.*

Oxyacanthin [1]. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist, findet sich, nach Polex, nebst Berberin in der Berberitzenwurzel. Man erhält ihn daraus auf folgende Art: Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Man trennt die rückständige Flüssigkeit von einem Weichharz, welches sich ausgeschieden, durch ein feuchtes wollenes Tuch und dampft ab, bis sich beim Erkalten Berberinkrystalle zeigen. Wenn bei wiederholtem Abdampfen aus der Mutterlauge kein Berberin mehr gewonnen wird, so verdünnt man dieselbe mit der vierfachen Menge Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nur schwach gelblich abläuft, und darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösung entfärbt man mit Thierkohle, filtrirt und fällt abermals mit kohlensaurem Natron. Der mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird in kaltem Alkohol aufgelöst. Die filtrirte Lösung dampft man entweder zur Trockne ab, oder man schlägt daraus das Oxyacanthin mit Wasser nieder.

Das Oxyacanthin ist im reinsten Zustande ein weifses, gewöhnlich ein gelbliches Pulver. Krystallisirt erhält man es durch freiwilliges Verdunsten einer alkoholischen Lösung desselben, die mit soviel Wasser verdünnt ist, dass sie noch klar bleibt. Das Oxyacanthin schmeckt bitter, zugleich beifsend, an der Luft und im Lichte bräunt es sich. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt erst Wasser, dann brenzliche Dämpfe und Ammoniak, und hinterlässt eine ohne Rückstand verbrennnliche voluminöse Kohle. An der Lichtflamme entzündet es sich, schmilzt wie Oel und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heifses Wasser nimmt mehr davon auf, besonders wenn es frisch gefällt ist. Von schwachem und starkem Alkohol, von Aether, fetten und ätherischen Oelen wird das Oxyacanthin aufgelöst. Die Auflösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit verdünnter Schwefel-

[1] Archiv der Pharm. VI, S. 265.

säure und Salzsäure giebt das Oxyacanthin büschelförmig krystallisirte Salze. Das salpetersaure Salz bildet warzenförmige Anhäufungen. Die Salze mit vegetabilischen Säuren sind schwieriger krystallisirbar, alle schmecken bitter. Die neutrale Lösung des essigsauren Salzes wird von Gallustinctur, salpetersaurem Silber, Sublimat, Brechweinstein und Zinnchlorür weifs, von Jod braunroth, von Goldchlorid und Pikrinsalpetersäure gelblich gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid, neutrales und basisch essigsaures Blei, Kupfersalze und Leimlösung sind ohne Wirkung, schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine gelbe Färbung ohne Niederschlag. Von concentrirten Mineralsäuren scheint das Oxyacanthin zersetzt zu werden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Lösung, Salpetersäure macht es harzig und löst es darauf mit orangegelber Färbung auf, die beim Erhitzen in Purpurroth übergeht. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein dem Berberin ähnlicher Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken abscheidet.

Wittstein hat das Oxyacanthin auch in der Rinde einer amerikanischen Berberitze gefunden. *Wp.*

Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlensäureäther.

Oxychloride oder basische Chlormetalle heifsen die Verbindungen von Chloriden mit den basischen Oxyden derselben Metalle. Sie können auf verschiedene Art gebildet werden: durch theilweise Zersetzung eines Metallchlorids mittelst eines Alkalis, z. B. bei der Fällung von Quecksilberchlorid mit einer unzureichenden Menge Kalkwasser, bei der Einwirkung von Wasser auf Metallchloride (Fällung von Chlorantimon mit Wasser), durch theilweise Zersetzung von Chloriden durch Sauerstoff und umgekehrt von Oxyden durch Chlor bei höherer Temperatur. Vergl. den Ant. Acichloride, Supplement S. 24. *Wp.*

Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.

Oxychlornaphtalise } s. Napthalin.
Oxychlornaphtalose }

Oxychlorsäure i. e. Ueberchlorsäure.

Oxyd, Oxydul s. Oxyde.

Oxydation nennt man den Process der chemischen Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff. Ein mit Sauerstoff verbundener Körper heifst oxydirt, und die verschiedenen Grade der Oxydation eines und desselben Körpers heifsen Oxydationsstufen, wovon jede einzelne dann noch ihre besondere Benennung erhält. (Vergl. d. Art. Oxyde.) In Bezug auf das veränderte kalkartige Ansehen, welches viele Metalle durch die Oxydation erhalten, nannte man dieselbe früher Verkalkung (*Calcinatio*). Ist die Oxydation mit Feuererscheinung, d. h. mit Licht und Wärmeentwickelung verbunden und zeigt sich bei Bildung gasförmiger Oxydationsproducte eine Flamme, so nennt man den Process Verbrennung (*Combustio*). Geht endlich die Oxydation mit einer gewissen Energie und mit einem mehr oder minder starken Geräusche vor sich, so heifst sie Verpuffung (*Detonatio*).

Man hat im Allgemeinen zwei Wege, um die Oxydation der Körper zu bewerkstelligen, entweder nämlich bringt man sie mit freiem Sauerstoffgas in Berührung, welches rein oder, wie in der atmosphärischen Luft, mit anderen Gasen gemengt ist, oder man sucht den an andere Körper gebundenen Sauerstoff auf die zu oxydirenden überzutragen. Das Besondere des Processes in Bezug auf die Wahl des einen oder anderen Weges und der dabei auftretenden Erscheinungen gehört zur Geschichte jedes einzelnen Körpers und kann hier nicht näher erörtert werden.

Zu den am häufigsten angewandten Oxydationsmitteln, die durch ihren gebundenen Sauerstoff wirken, gehört das Wasser, gewisse Metalloxyde, als Kupferoxyd, Bleioxyd, mehrere Sauerstoffsäuren, darunter vorzugsweise die Salpetersäure und verschiedene Salze, als salpetersaures Kali, salpetersaures Natron, chlorsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, unterchlorigsaurer Kalk. Auch Chlor wird öfters zu Oxydationen benutzt. Es wirkt indirect, insofern es nämlich eine Sauerstoffverbindung zersetzt, deren Sauerstoff dann sich mit dem zu oxydirenden Körper vereinigt.

Die Imponderabilien: Wärme, Elektricität und Licht üben, wie auf viele chemische Processe, so auch auf die Oxydation einen bedeutenden Einfluss, namentlich die Wärme, insofern nämlich ohne Erhöhung der Temperatur eine Oxydation häufig entweder gar nicht eintritt, oder doch nur langsam fortschreitet. Die Wirksamkeit der Elektricität offenbart sich besonders durch Beschleunigung des Processes, wenn Körper von entgegengesetztem elektrischen Werthe einander berühren. Das Licht äufsert seinen Einfluss in selteneren Fällen. Für die Oxydation der Körper ist ferner ihr Aggregatzustand von Wichtigkeit. Starre Körper oxydiren sich um so rascher, je feiner sie zertheilt sind, gasförmige, wenn sie durch Druck comprimirt werden. *Wp.*

O x y d e heifsen in der weitesten Bedeutung des Wortes alle Verbindungen des Sauerstoffs, gleich viel ob sie sauer, basisch oder indifferent sind, und ohne Berücksichtigung der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs. Schwefelsäure, Bleiglätte, Braunstein und Wasser gehören demnach sämmtlich zu den Oxyden.

Die sauren Oxyde nennt man im Besondern S ä u r e n. Sie werden gröfstentheils durch Verbindung des Sauerstoffs mit den nichtmetallischen Körpern gebildet, wiewohl auch die höchsten Oxydationsstufen einiger Metalle zu den Säuren gezählt werden müssen. (Vergl. den Art. S ä u r e n.)

Die nicht sauren Oxyde, welche durch Verbindung von Sauerstoff mit den Metallen entstehen, zerfallen in zwei Classen, nämlich in b a s i s c h e und i n d i f f e r e n t e Oxyde.

Viele Metalle haben mehr als ein basisches Oxyd. In diesem Falle pflegt die höhere Oxydationsstufe speciell O x y d, die niedrigere O x y d u l genannt zu werden (s. Nomenclatur), ohne dass jedoch damit eine gleiche atomistische Zusammensetzung der gleichnamigen Oxydationsstufen der verschiedenen Metalle angedeutet wird. Während nämlich Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd u. a. durch die allgemeine Formel RO ausgedrückt werden, schreibt man Eisenoxyd, Aluminiumoxyd u. a. R_2O_3. Wenn ferner die Formel für Eisen- und Manganoxydul $=$

FeO und MnO ist, ist sie für Quecksilber- und Kupferoxydul $= Hg_2O$ und Cu_2O u. s. w.

Für gewisse basische Oxyde kommen ferner die Benennungen Sesquioxyd und Sesquioxydul vor. Mit jenem bezeichnet man im Allgemeinen eine Oxydationsstufe, welche auf 1 At. Radical $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, d. h. die Hälfte mehr als das entsprechende Oxydul desselben Metalls oder auf 2 At. Radical 3 At. Sauerstoff enthält; z. B. das Eisenoxyd, dessen Formel $= Fe_2O_3$, während die des Oxyduls $= FeO$. Bei einigen Metallen jedoch, die mehr als zwei salzfähige Basen haben, bedient sich Berzelius des Namens Sesquioxyd auch für eine Oxydationsstufe, welche halbmal mehr Sauerstoff als das Oxyd enthält, z. B. Iridiumoxyd $= IrO_2$, Iridiumsesquioxyd $= IrO_3$. In demselben Sinne hat man den Ausdruck Sesquioxydul zu verstehen, nämlich Iridiumoxydul $= IrO$, Iridiumsesquioxydul $= Ir_2O_3$.

Die indifferenten Metalloxyde zerfallen wiederum in zwei Classen, nämlich in Suboxyde und Super- oder Hyperoxyde.

Jene bilden immer die niedrigste Oxydationsstufe eines Metalls. Ihr Charakter besteht darin, dass sie, um Basen zu seyn, nicht hinreichend Sauerstoff enthalten. Bei der Einwirkung von Säuren nehmen sie daher entweder noch Sauerstoff auf, oder sie erleiden eine Zersetzung in der Art, dass sich der Sauerstoff des einen Theils auf den anderen überträgt, und Metall frei wird.

Die Superoxyde hingegen enthalten, um Basen zu seyn, zu viel Sauerstoff, und entwickeln daher bei Einwirkung von Säuren einen Theil desselben. Hinsichtlich der absoluten Zahl der Sauerstoffäquivalente gilt für die Suboxyde und Superoxyde dasselbe, was von den Oxyden und Oxydulen gesagt ist.

Diejenigen Oxydationsstufen der Metalle, welche mit ihrem Sauerstoffgehalt über die Superoxyde hinausgehen, gehören zu den Säuren.

Es kommt nicht selten vor, dass sich zwei Oxydationsstufen desselben Metalls mit einander verbinden, z. B. Eisenoxyd mit Eisenoxydul, Bleisuperoxyd mit Bleioxyd (Mennige). Solche Verbindungen, welche theils künstlich dargestellt werden, theils fertig in der Natur vorkommen, könnte man salzartige Oxyde nennen, da in denselben das eine Oxyd die Säure, das andere die Basis repräsentirt, und darnach würde sich denn auch die Schreibart der Formel für solche Verbindungen richten, für die erwähnte Eisenverbindung würde also nicht Fe_3O_4, sondern $FeO . Fe_2O_3$ die rationelle Formel seyn.

Ferner haben einige Metalloxyde insofern einen unbestimmten Charakter, als sie zuweilen die Rollen der Basen, zuweilen die der Säuren spielen, je nachdem sie mit starken Säuren oder Basen in Wechselwirkung gebracht werden. Hierher gehört u. a. das Zinnoxyd und die Thonerde oder das Aluminiumoxyd. Solche Oxyde heifsen daher unbestimmte Oxyde.

Hinsichtlich der Zahl der Oxydationsstufen zeigt sich eine grofse Verschiedenheit bei den einzelnen Metallen. Bei einigen kommen nämlich alle, oder doch die meisten Grade der Oxydation vor, welche in aufsteigender Linie Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Superoxyd und Säure genannt werden, nebst den Zwischenstufen Sesquioxydul und Sesquioxyd, von anderen dagegen sind nur wenige Verbindungsstufen mit Sauerstoff bekannt. Es kann dies hier nicht näher erörtert werden, indem es zur Beschreibung jedes einzelnen Metalls gehört.

Es ist schon oben erwähnt, dass aus der Verbindung der Nichtmetalle mit Sauerstoff hauptsächlich Säuren entstehen. Indess bilden einige Metalloide mit Sauerstoff auch indifferente Oxyde. Im Fall deren nur eines vorhanden ist, nennt man es einfach Oxyd, z. B. Kohlenoxyd, Phosphoroxyd; sind aber mehrere da, so heifst dasjenige mit dem Mehrgehalt an Sauerstoff Oxyd, die niedrigere Stufe aber Oxydul, z. B. Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul. Der Wasserstoff bildet mit Sauerstoff zwei Verbindungen, wovon die niedrigere, das Wasser, wie die oben erwähnten unbestimmten Oxyde je nach den Umständen bald Basis, bald Säure ist. Die höhere heifst Wasserstoffsuperoxyd, da sie immer zu Wasser reducirt wird, wenn sie mit solchen Körpern in Wechselwirkung tritt, die das letztere zur Ausübung der einen oder anderen Function, als Säure oder als Basis, veranlassen. *Wp.*

Oxydoid, von Oxyd und εἴδω, gleich seyn, ist eine wenig gebräuchliche Benennung des Wassers. *Wp.*

Oxygen i. e. Sauerstoff.

Oxygenoide nennt Duflos unter den Metalloiden diejenigen, welche mit dem Sauerstoff in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit haben, nämlich Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel und Selen. Den übrigen Nichtmetallen lässt er den Namen Metalloide. *Wp.*

Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.

Oxykrensäure s. Humus.

Oxylisation [1]). Der Umstand, dass manche Oxyde, wie Salpeteräure, salpetrige Säure u. a. m., einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur auch auf solche Körper übertragen, die durch gewöhnliches freies Sauerstoffgas wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur verändert werden, veranlasste Schönbein zu der Annahme, dass der gebundene Sauerstoff, welcher leicht andere Körper oxydirt, hier im activen oder erregten Zustande vorhanden sey. Der gewöhnliche Sauerstoff soll hier durch die »Vergesellschaftung« mit gewissen Materien chemisch erregt worden seyn, und dadurch die Geneigtheit und Fähigkeit erhalten haben, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur auf andere Körper zu übertragen und diese zu oxydiren. Diese Geneigtheit und Fähigkeit des gebundenen Sauerstoffs, in gleicher Weise wie Ozon, andere Körper leicht zu oxydiren, nennt Schönbein Oxylisation. Er sagt, der Sauerstoff sey hier durch die Vergesellschaftung z. B. mit Stickoxyd »oxylisirt«. Der oxylisirte Sauerstoff ist also eigentlich das, was Schönbein früher als gebundenes Ozon bezeichnet hat, und er giebt dem oxylisirten Sauerstoff auch das Zeichen $\overset{\circ}{O}$ wie dem Ozon; er bezeichnet danach Salpetersäurehydrat ($HO.NO_5$) als $NO_4 + HO\overset{\circ}{O}$; Schwefelsäurehydrat ($HO.SO_3$) als $SO_2.HO\overset{\circ}{O}$; Bleioxydhydrat ($PbO_2$) als $PbO\overset{\circ}{O}$; nach ihm ist auch Chlor (und analog Brom und Jod) ein zusammengesetzter Körper, oxylisirtes Muriumoxyd

[1]) Annal. der Physik u. Chemie von Poggend. LXXI, S. 520.

$MO\overset{\circ}{O}$, ein Körper, welcher durch seinen oxylisirten Sauerstoff unmittelbar oxydirend wirkt. *Fe.*

Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV, S. 598.

Oxylise nennt Schönbein die Umänderung des bei gewöhnlicher Temperatur unthätigen Sauerstoffs in chemisch-erregten durch »Vergesellschaftung« mit anderen Materien. *Fe.*

Oxymorphin nennt Sertürner [1]) ein dem Chinoidin analoges Präparat aus dem Opium, zu dessen Bereitung er folgende Vorschrift giebt: man erschöpft Opium durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser, fällt hierauf die heifse Flüssigkeit mit Ammoniak und lässt erkalten. Aus der vom Niederschlage abgegossenen und bis zu dünner Extractdicke concentrirten Lauge lässt man noch alles Krystallisirbare ausscheiden, giefst ab und mischt die Flüssigkeit mit Alkohol. Von der erhaltenen Solution destillirt man den Alkohol ab und dickt den Rückstand zum Extract ein. — Schwerlich besitzt dies Präparat bedeutende arzneiliche Wirkung. *Wp.*

Oxypeucedanin s. Peucedanin.

Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsäure s. Moringerbsäure.

Oxyphorphyrinsäure, eine Nitrosäure welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon (s. d. Art. Bd. II, S. 1082) entsteht. *Fe.*

Oxypikrinsäure (Erdmann)[2]), Styphninsäure (Böttger und Will[3]). Eine Nitrosäure, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene harzige Substanzen entsteht, sie ist von Böttger und Will 1846 und gleichzeitig von Erdmann rein dargestellt und untersucht; schon 1808 hatte Chevreul sie erhalten, und als künstliches Bitter oder künstlicher Gerbstoff aus Fernambukextract bezeichnet, indem er ihre Beziehung zum Welterschen Bitter (Pikrinsäure) erkannte. Will und Böttger nannten die Säure Styphninsäure (von στύφνος, adstringirend), ihres zusammenziehenden herben Geschmackes wegen, da die verwandte Pikrinsäure (von πικρός, bitter), ihren Namen wegen ihres bitteren Geschmacks erhielt. Erdmann nannte die Säure Oxypikrinsäure, weil sie sich als das höhere Glied derjenigen Reihe, welcher die Pikrinsäure angehört, betrachten lässt, worauf schon Böttger und Will hingewiesen hatten.

Die Oxypikrinsäure ist eine zweibasische Säure, das Hydrat derselben enthält nach Böttger und Will nur 1 Aeq. Hydratwasser, nach Erdmann 2 Aeq., die durch die Basen eliminirt werden; die empirische Zusammensetzung des Hydrats ist $C_{12}H_3N_3O_{16}$; die rationelle Formel, die Säure als eine Trinitrosäure betrachtet, ist daher: $2HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2$ (Erdmann) oder $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_3$ (Böttger

[1]) Annal. der Pharm. S. 222 ff.
[2]) Journal für prakt. Chemie. Bd. XXXVII, S. 385.
[3]) Annal. der Chemie. Bd. LVIII, S. 275.

und Will). Für die erste Formel spricht überhaupt, dass wenn die Säure zwei-basisch ist, sie auch 2 Aeq. Hydratwasser enthalten sollte, besonders aber kommt auch in Betracht, dass das neutrale Ammoniaksalz, wenn man die wasserfreie Säure zu $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ annimmt, dann nur 1 Aeq. Ammoniumoxyd (NH_4O) und 1 Aeq. Ammoniak (NH_3) enthielte; für die Formel von Böttger und Will spricht aber der Umstand, dass die Salze, wenn sie bei 100° getrocknet sind, immer noch $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ enthalten; dass man also diese Salze als wasserhaltig ansehen müsste, wenn man die erste Formel annimmt.

Die Oxypikrinsäure bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure theils auf verschiedene Schleim- oder Gummiharze, wie Ammoniak, Galbanum, Sagapenum, Stinkasand, sowie auf Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract (Böttger und Will); sie entsteht bei längerer Behandlung von Euxanthon oder Euxanthinsäure (s. den Art. Bd. II, S. 1083) mit Salpetersäure (Erdmann), oder bei Zersetzung des Peucedanins durch Salpetersäure (Bothe).

Zur Darstellung von Oxypikrinsäure ist das Fernambukholzextract, wie es im Handel vorkommt, vortheilhaft anzuwenden, da es ungefähr 18,5 Proc. Oxypikrinsäure giebt. Ein Theil dieses Extracts wird in einer geräumigen Schaale in 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,37 specf. Gewicht eingetragen und darin auf 40° erwärmt, die Schaale wird dann vom Feuer genommen, es tritt alsbald eine sehr stürmische Reaction ein; sobald diese vorbei ist, wird die dunkelrothbraune Flüssigkeit von Neuem erwärmt, und damit unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure fortgefahren, bis bei weiterem Abdampfen auf Zusatz von Wasser die Oxypikrinsäure als ein weifsliches, sandiges Pulver niederfällt. Beim Erkalten scheidet sich dann unreine Säure krystallinisch aus; die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird von neuem mit Salpetersäure oxydirt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die so erhaltene unreine Säure wird weiter gereinigt durch Umwandlung in Kalisalz und Zersetzung des reinen oxypikrinsauren Kalis mittelst Säure, wie weiter unten angegeben wird.

Von den Gummiharzen ist das *Asa foetida*, Stinkasand, weil es am wenigsten kostspielig ist, am zweckmäfsigsten zur Gewinnung der Säure. Ein Thl. wallnussgrofser Stücke von *Asa foetida* wird in einer geräumigen Schaale mit 4 bis 6 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht auf 70° bis 75° erwärmt, und diese darauf sogleich vom Feuer entfernt. Es tritt alsbald ein heftiges Aufschäumen ein, das Harz erweicht, und vertheilt sich, theils löst es sich auch in der Flüssigkeit, wobei sich zugleich ein dünner orangegelber Schaum bildet, der bald so zunimmt, dass er leicht übersteigt, wenn dies nicht durch fortwährendes Umrühren verhindert wird. Sobald das Aufschäumen nachgelassen hat, ist eine citronengelbe, zähe, vogelleimartige, harzige Substanz gebildet, welche nun mit der darüberstehenden sauren Flüssigkeit mehrere Stunden gekocht wird, bis sie sich vollständig gelöst hat, wobei von Zeit zu Zeit neue Mengen Salpetersäure zugesetzt werden müssen; Anwendung von starker Salpetersäure beschleunigt die Oxydation. Mit dem Kochen wird so lange fortgefahren, bis aus dem sich bildenden rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser, wobei die Lösung citronengelb wird, nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern

ein gelbliches, zartes, sandig anzufühlendes Pulver sich abscheidet. In diesem Fall wird die überschüssige Salpetersäure im Wasserbade so viel wie thunlich abgedampft; der Rückstand, von der Consistenz eines starken Syrups, wird in einer grofsen Menge von siedendem Wassers gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Ist hierbei nicht zu viel Alkali zugesetzt, so scheidet sich eine nicht vollständig oxydirte, noch harzähnliche Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab; war überschüssiges Kali genommen, was zu vermeiden ist, so löst diese harzähnliche Masse sich mit schwarzbrauner Farbe auf.

Die fast neutrale Flüssigkeit wird nach dem Filtriren abgedampft und krystallisirt, die Mutterlauge giebt beim weiteren Abdampfen noch mehr Krystalle, bis zuletzt aus der dunkelgefärbten Mutterlauge neuer Salpeter anschiefst.

Die braunen oder braunrothen Krystallkrusten von oxypikrinsaurem Kali werden in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das Salz durch Umkrystallisiren gereinigt; die heifse concentrirte Lösung des reinen Kalisalzes wird nun mit überschüssiger Salpetersäure versetzt, dabei scheidet sich die Säure als ein gelblich weifses Pulver ab, oder es bilden sich farrnkrautähnliche Blättchen, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Die getrocknete Säure wird dann aus siedendem absoluten Alkohol umkrystallisirt (Böttger und Will).

Um die Säure aus Euxanthon oder Euxanthinsäure darzustellen, werden diese Substanzen längere Zeit mit Salpetersäure von 1,31 specif. Gew. gekocht und die Lösung im Wasserbade zuletzt unter 100° abgedampft; sie enthält nun Oxypikrinsäure und Oxalsäure; wird die Flüssigkeit zuletzt auf 100° erhitzt, so geht die Oxypikrinsäure in Oxalsäure über, was daher zu vermeiden ist. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt, wodurch die schwerer lösliche Oxypikrinsäure sich von der Oxalsäure trennen lässt. Die Säure wird dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses aus seiner concentrirten Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden, das Salz wieder in Wasser gelöst, durch Thierkohle entfärbt und dann durch Salzsäure die Säure abgeschieden (Erdmann).

Die Oxypikrinsäure bildet, wenn die Flüssigkeit, aus der sie krystallisirt, die richtige Concentration hat, Krystalle von mehreren Linien Länge; es sind blassgelbe oder fast farblose sechseitige Prismen mit geraden Endflächen, die Combinationskanten durch Pyramidenflächen abgestumpft; zuweilen bilden sich auch vierseitige Tafeln. Die Säure knirscht zwischen den Zähnen, sie schmeckt etwas adstringirend, aber weder bitter noch sauer, sie löst sich schwierig in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich bei 25° in 100 Thln. Wasser, bei 62° in 88 Thln. Wasser, die Lösung ist gelb, beim Kochen derselben verflüchtigt sich eine geringe Menge der Säure mit den Wasserdämpfen Sie löst sich leicht in Weingeist oder Aether und auch in Essigsäure. Die Lösung der Säure färbt die Haut dauerhaft gelb, sie röthet Lackmus.

Vorsichtig auf Platinblech erwärmt, schmilzt die Oxypikrinsäure und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse; etwas stärker erhitzt, zersetzt sie sich, während nur eine geringe Menge der Säure unverändert sublimirt, es bilden sich zugleich brennbare Gase, die sich leicht entzünden lassen; wird sie plötzlich erhitzt, so

verpufft sie schwach, wie lockeres Schiefspulver, und verbrennt dabei mit heller gelber, meist orangegelb gesäumter Flamme.

Die Oxypikrinsäure löst sich in kochender concentrirter Salpetersäure leicht, in siedender Salzsäure weniger leicht, sie wird hierbei aber weder von der einen noch von der anderen Säure zersetzt, und auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen gefällt (Böttger und Will). Beim längeren Abdampfen mit Salpetersäure wird sie, nach Erdmann, zu Oxalsäure oxydirt. Wird sie mit Königswasser erhitzt, so zerlegt sie sich schnell und vollständig. Unter den Zersetzungsproducten befindet sich auch Oxalsäure.

Durch kochende Schwefelsäure wird die Säure zerstört; mit Alkohol und Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, bildet sich ein Destillat, welches den Geruch des Oxaläthers hat.

Schwefelwasserstoff verändert die Oxypikrinsäure nicht; wird aber eine weingeistige Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so wird die zuerst hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraunroth; beim Verdampfen bleibt ein Rückstand, der neben etwas freiem Schwefel, einen schwarzen, pulverigen, unlöslichen Körper enthält, und ein in Wasser lösliches Ammoniaksalz einer Nitrosäure, ob Pikrinsäure oder Oxypikrinsäure, ist nicht bestimmt erwiesen.

Wird etwas trockene Oxypikrinsäure auf ein oxydfreies Stückchen Kalium gestreut, so entzündet sie sich beim Zusammendrücken mit einem Pistill und brennt mit Flamme. Natrium zeigt diese energische Einwirkung nicht.

Durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt; beim Digeriren mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, nicht roth wie bei Pikrinsäure.

Eine concentrirte Lösung der Oxypikrinsäure in Wasser löst Zink und Eisen, und auch Schwefeleisen auf, es bilden sich dunkelgrüne oder grünlich braune Lösungen, während Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff entweicht, aber diese Gase entwickeln sich in viel geringerer Menge, als dem gelösten Metall entspricht. Blei, Kadmium, Kupfer, Zinn und Silber werden von der Säure nicht angegriffen. *Fe.*

Oxypikrinsaure Salze. **Styphninsaure Salze.** Die Oxypikrinsäure zersetzt leicht die kohlensauren Basen, besonders in warmer Lösung; es bilden sich neutrale oder saure Salze; die sauren oder einbasischen Salze enthalten, nach Abscheidung von 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat, die Säure: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$; bei Bildung von neutralem oder zweibasischem Salze wird auch bei den meisten nur 1 Aeq. Wasser aus dem Hydrat abgeschieden, und die Zusammensetzung der Säure ist daher in diesen Salzen dieselbe wie in den sauren; man kann jedoch, nach Erdmann, wohl annehmen, dass die neutralen Salze Krystallwasser enthalten, was bei 100° nicht fortgeht. Die neutralen Salze sind dann $2MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + HO$, die sauren Salze $\left\{\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ (Erdmann), oder die neutralen Salze sind $2MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ und die sauren Salze: $MO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3$ (Böttger und Will).

Die oxypikrinsauren Salze sind meist gelbroth, ihre Lösungen sind

gelb und schmecken bitter; sie sind meist leichter löslich als die pikrinsauren Salze; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen, sie können ein zweites Atom einer neuen Base aufnehmen, und so Doppelsalze bilden; aus solchen gelösten Doppelsalzen wird die schwächere Base, wie Manganoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Nickeloxydul u. s. w., schon durch Thierkohle beim Digeriren gefällt, und es bleibt dann ein saures Salz in Lösung.

Die oxypikrinsauren Alkalien werden aus ihren Lösungen in Wasser durch überschüssig zugesetztes reines oder kohlensaures Alkali in Form eines gelben Pulvers gefällt.

Beim langsamen Erhitzen explodiren die oxypikrinsauren Salze meistens mit aufserordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsauren Salze. Von diesen unterscheiden sie sich noch dadurch, dass sie, mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barythydrat behandelt, nicht roth werden, und dass die neutralen Salze auf 12 At. Kohlenstoff 2 At. Base enthält, während in den pikrinsauren Salzen auf die gleiche Menge Kohlenstoff nur 1 At. Metalloxyd enthalten ist.

Oxypikrinsaures Ammoniak. Neutrales Salz: $2NH_4O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_3\end{matrix}\right\}O_2$ (nach Böttger und Will wäre die rationelle Formel: $NH_4O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_3 + NH_3$). Die wässerige Lösung der Säure wird mit Ammoniak neutralisirt; das Salz krystallisirt leicht in ziemlich grofsen orangefarbenen Nadeln; seine Abscheidung wird befördert, wenn die warme wässerige Lösung mit festem kohlensauren Ammoniak versetzt wird, indem es bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak weniger löslich ist, als in reinem Wasser. Es verpufft beim Erhitzen schwach.

Saures Salz: $NH_4O, HO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Man neutralisirt 1 Thl. der Säure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und setzt noch 1 Thl. freier Säure hinzu. Das Salz ist hellgelb, beim langsamen Verdampfen seiner Lösung krystallisirt es in gröfseren zollangen, plattgedrückten Nadeln; aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln ab. Es löst sich schwieriger in Wasser als das neutrale Salz; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Oxypikrinsaurer Baryt: $2BaO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5HO$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt in kurzen und feinen orangegelben Nadeln; es ist schwer löslich in Wasser, bei 100° gehen nur 2 At. Wasser fort; beim langsamen Erhitzen bis zur Zersetzung explodirt es äufserst heftig.

Oxypikrinsaures Bleioxyd: $2PbO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2PbO \,.\, HO$). Dieses basische Salz bildet sich merkwürdiger Weise, wenn eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit gelöster Oxypikrinsäure versetzt wird, es fällt in hellgelben Flocken nieder. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die oben angegebene Zusammensetzung. Es ist fast unlöslich in Wasser. Das trockene Salz explodirt äufserst stark auch schon durch Druck oder beim Reiben in einem Mörser.

Ein anderes Bleisalz, als dieses vierbasische, ist noch nicht dargestellt.

Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd. Das Salz ist zerfliefslich und verpufft beim Erhitzen schwach.

Oxypikrinsaures Eisenoxyd. Wird eine Lösung von oxypikrinsaurem Ammoniak mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali vermischt, so bilden sich beim Verdampfen gelbe Nadeln, ob von oxypikrinsaurem Eisenoxyd oder von einem Doppelsalz, ist nicht bestimmt.

Oxypkrinsaures Eisenoxydul. Es wird gebildet durch Zersetzen des Barytsalzes mit gelöstem Eisenvitriol; aus dem Filtrat wird beim Abdampfen das Salz in schwarzgrünen krystallinischen Massen erhalten. Das Salz ist leicht löslich, scheidet sich nicht leicht in regelmäfsigen Krystallen ab, und oxydirt sich an der Luft leicht höher.

Oxypikrinsaures Kali. Neutrales Salz: $2KO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + HO$. Es bildet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, und krystallisirt aus der siedend gesättigten Lösung oder beim langsamen Verdampfen in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln. Es löst sich bei 23° in 58 Thln. Wasser; durch überschüssiges reines oder kohlensaures Kali wird es aus der Lösung krystallinisch gefällt; beim Erhitzen verpufft es mit Heftigkeit.

Saures Salz: $\left\{\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Wird 1 At. des neutralen Salzes und 1 At. Säure zusammen in siedendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das saure Salz in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche beim Trocknen auf Papier sich schnell in ein körniges, sandig anzufühlendes Pulver verwandeln. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt das Salz in grofsen festen Krystallen. Bei 100° verlieren diese 2 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich zuerst etwas Säure, und dann explodirt das Salz mit grofser Heftigkeit.

Oxypikrinsaurer Kalk: $2CaO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8HO$. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es krystallsiirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, bei 100° verliert es 4 Aeq. Wasser.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul: $2CoO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8HO$. Diese Verbindung bildet aus feinen, bis zu mehrere Linien langen Nadeln bestehende Warzen, sie sind von hellbräunlicher Farbe, lösen sich leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen heftig.

Saures oxypikrinsaures Ammoniak oder Kali lösen in der Wärme kohlensaures Kobaltoxydul, damit Doppelsalze von oxypikrinsaurem Kobaltoxydul-Alkali bildend. Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Ammoniak krystallisirt in bräunlichgelben leichten Nadeln.

Das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali ist: $\left\{\begin{matrix}CoO\\KO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$ krystallisirt in harten braunen Krystallen, bei 100° verändern sie ihr Gewicht nicht.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2CuO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$

$+ 9 HO$. Löst man kohlensaures Kupferoxyd in Oxypikrinsäure, so ist die Lösung dunkelbraun., nach einiger Zeit scheiden sich hellgrüne Nadeln ab; sie sind löslich in Wasser, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur detoniren sie heftig.

Oxypikrinsaures Kupferoxydammoniak: $\left.\begin{matrix}CuO\\NH_4O\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 8 HO$. Das Salz bildet sich, wenn das saure Ammoniaksalz in gesättigter Lösung mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt wird; das Doppelsalz krystallisirt aus dieser Lösung in dicken braunen Krystallen, die sich leicht in Wasser lösen, bei 100° verlieren sie 6 At. Wasser, bei höherer Temperatur brennen sie wie Schiefspulver ab.

Ein anderes Salz von nicht bekannter Zusammensetzung bildet sich beim Lösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in reinem Ammoniak; die so erhaltene Lösung ist grün; beim ruhigen Erkalten scheiden sich bräunlich violette Krystallnadeln ab, oft mehrere Zoll lang; das Salz zersetzt sich beim längeren Liegen an der Luft, schneller beim schwachen Erwärmen, indem Ammoniak fortgeht und grünes oxypikrinsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left\{\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 5 HO$. — Eine gesättigte Lösung von saurem oxypikrinsauren Kali wird mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt; das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten in feinen braunen Nadeln; bei 100° verlieren sie 3 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur zersetzt das Salz sich unter starkem Knall. — Thierkohle fällt aus der Lösung dieses und des Ammoniak-Doppelsalzes das Kupferoxyd.

Oxypikrinsaure Magnesia. Das Salz ist sehr leicht löslich, krystallisirt nur schwierig bei langsamen Eintrocknen in hellgelben Warzen; gewöhnlich wird beim Trocknen eine gelbe zusammengeschrumpfte Masse erhalten. Bei 100° verliert es 9,1 Proc. Wasser; bei höherer Temperatur detonirt es mit grofser Heftigkeit.

Oxypikrinsaures Manganoxydul: $\left\{\begin{matrix}MnO\\HO\end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 12 HO$. Eine Lösung des Barytsalzes wird mit schwefelsaurem Manganoxydul genau ausgefällt; aus der concentrirten Lösung bilden sich beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure hellgelbe rhombische Tafeln, oft Zollang und $1/4$ Zoll breit. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es verliert bei 100° nur 10 Aeq. Wasser; beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann im Krystallwasser und brennt bei stärkerem Erhitzen langsam ab wie lockeres Schiefspulver.

Oxypikrinsaures Natron: $2 NaO + C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 6 HO$. Das Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, bei 100° verliert es 5 At. Wasser; stärker erhitzt, detonirt es mit Heftigkeit.

Saures-oxypikrinsaures Natron ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul. Das Salz bildet hellgelbe Nadeln, krystallisirt aber schwierig und ist sehr leicht löslich; es verpufft heftig.

Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali: $\left\{\begin{matrix} NiO \\ KO \end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 4\,HO$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in saurem Kalisalz; es schiefst in braunen Krystallen an; diese sind schwerlöslich in Wasser, bei 100° verlieren sie kein Wasser; beim Erhitzen detonirt es mit furchtbarem Knall. Dem Kalisalz analog lässt sich auch das oxypikrinsaure Nickeloxydul-Ammoniak darstellen.

Oxypikrinsaures Silberoxyd: $2\,AgO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$. Zur Darstellung der Verbindung kann kohlensaures Silberoxyd in wässeriger Oxypikrinsäure bei etwa 60° gelöst werden, oder eine nicht zu concentrirte 60° warme Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit gelöstem oxypikrinsauren Kali gemengt; beim Erkalten schiefst das Salz leicht in hellgelben plattgedrückten Krystallnadeln an; bei recht langsamer Krystallisation bilden sich sehr grofse blättrige Krystalle, die wie Palmenzweige aussehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser; bei 100° getrocknet verliert es 1 At. Wasser; wird die wässerige Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab.

Oxypikrinsaurer Strontian: $2\,SrO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$. Dieses Salz krystallisirt in grofsen Warzen, welche aus dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen; es ist viel weniger schwerlöslich als das Barytsalz; bei 100° verliert es 3 At. Wasser.

Oxypikrinsaures Zinkoxyd. Wird kohlensaures Zinkoxyd in Oxypikrinsäure gelöst, so bildet sich ein Salz, welches bei 100° 3,78 Proc. Wasser verliert, und dann 28,32 Proc. Zinkoxyd enthält, demnach kann seine Formel $2\,(2\,ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2) + ZnO.HO + 3\,HO$ seyn; die Zusammensetzung für das krystallisirte Salz nach der Formel $2\,ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + HO$ würde nur 2,8 Proc. Wasser, und für das trockene Salz nur 26 Proc. Zinkoxyd erfordern.

Das Salz hrystallisirt nur beim Verdampfen über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Nadeln, es ist sehr hyproskopisch, löst sich von allen oxypikrinsauren Salzen am leichtesten. Bei 100° verliert es 3,7 Proc. Krystallwasser, beim Erhitzen verpufft es nur ganz schwach.

Fe.

Oxyproteïn entsteht, nach Mulder, aus den sogenannten Proteïnkörpern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft (s. unter Proteïn). *Fe.*

Oxyrrophon, Sauerstoffsauger (von ῥοφάνειν, saugen), nennt Döbereiner den Platinmohr, weil er, nach ihm, kein Stickgas, sondern nur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und es in seinen Poren so verdichtet, dass es hier die 800- bis 1000fache Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat; 1 Cubikzoll Platinmohr absorbirt, nach Döbereiner, je nach der Bereitung 170 bis 250 Cubikzoll Sauerstoffgas. *Fe.*

Oxysulfurete oder basische Schwefelmetalle heifsen die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Metalloxyden, welche theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils künstlich dargestellt werden. Zu jenen gehört unter anderen das Rothspiefsglanzerz, eine Verbindung von 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxyd, zu diesen der *Crocus antimonii* oder Metallsafran, welcher eine gleiche Zusammensetzung hat. *Wp.*

Oxysulphosschwefelsäure i. e. **Unterschweflige Säure.**

Oxysylvinsäure hat Hess eine Substanz genannt, welche er für Sylvinsäure erhalten hatte. Sie enthält 4 At. Sauerstoff mehr als diese und wird demnach durch die Formel $C_{40}H_{30}O_8$ ausgedrückt. *Wp.*

Ozokerit s. **Braunkohlenkampfor** u. **Harze-, fossile.**

Ozon[1]) (von ὄζω, ich rieche) **Alpha-Sauerstoff.** Elektrolisirter oder oxylisirter Sauerstoff. Erregter Sauerstoff. Allotropischer Sauerstoff. Activer Sauerstoff. Eine allotropische Modification des Sauerstoffs mit $O\alpha$ von Berzelius, als $\mathring{O}$ von Schönbein bezeichnet, zum Theil Wasserstoffhyperoxyd, hydrogenige Säure, nach Baumert.

[1]) Literatur. Die meisten Abhandlungen über Ozon sind von Schönbein; diese Arbeiten sind ausführlich hauptsächlich in den Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff erschienen, zum Theil in eigenen Schriften, theils im Auszuge im Journal für praktische Chemie. Die Artikel von Marignac und de la Rive sind in den Archives des sciences phys. et naturelles par MM. de la Rive, Marignac etc., Genève publicirt.

Die Arbeiten von Williamson sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie enthalten. Die Angaben von Fischer und Osann finden sich in den Annalen für Physik und Chemie. Die Jahresberichte von Berzelius und später von Liebig und Kopp geben Zusammenstellungen der veröffentlichten Untersuchungen; eine solche Zusammenstellung von Schönbein findet sich noch in dem Archiv der Pharmacie von Wackenroder und Bley.

Besondere Schriften von Schönbein sind: Ueber das Ozon. Basel 1844. — Ueber die langsame und rasche Verbrennung in atmosphärischer Luft. Basel 1845. — Denkschrift über das Ozon. Basel 1849. — Mittheilungen an die naturforschende Gesellschaft in Basel vom 13. November 1850, 8 Jan., 2. April und 7. Mai, Oct. und November 1851, Mai und Juni 1852.

Annalen der Physik und Chemie L, S. 616; LIX S. 240; LXIII, S. 250; LXV, S. 69, 161, 173, 190, 196; LXVI, S. 291, 593; LXVII, S. 78, 83, 89, 97, 211, 217, 225, 230; LXVIII, S. 37; LXXI, S. 458, 517; LXXII, S. 450, 457, 459, 462, 466; LXXV, S. 351, 357. 361, 366, 367, 377, 386 (Schönbein) — LIV, S. 402 (de la Rive) — LXI, S. 458; LXV, S. 386; LXXVII, S. 592; LXXVIII, S. 98; LXXXII, S. 58, 531, 537 (Osann) — LVI, S. 163 u. 168; LXXVI, S. 158 (Fischer) — LXXXIX, S. 38 (Baumert). — Annalen der Chemie und Pharmacie. LIV, S. 127; LXI. S. 13 (Williamson) — LIX, S. 383 (de Vry) — LXIV, S. 231 (Schönbein). — Journal für prakt. Chemie, XXXIV, S. 492; XXXVIII, S. 59 u. 61; XLII, S. 383; L, S. 209; LI, S. 321; LII, S. 135 u. 183; LIII, S. 65 u. 248; LIV, S. 65 u. 73; LV, S. 1; LVI, S. 343 u. 349 (Schönbein); — LIII, S. 51; LVII, S. 259; LVIII, S. 92 (Osann). — Annales de chim. et de phys. [3.] XIV, p. 252 (Marignac); — XXXV, p. 62 (Fremy et Becquerel). — Archives des sc. ph. et natur. par de la Rive etc. Genève, XII, p. 315; XVII, p. 61; XVIII, p. 153. — Archiv der Pharmac. von Wackenroder etc. [2.] LXVII, S. 257; Chemic. Gazette 1851, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. XXX, p. 13. — Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 58; XXVII, S. 28. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 329, 952, 968; für 1849, S. 221 ff.; für 1850 S. 251; für 1851 S. 297 ff., S. 329. — Pharmac. Centralbl. für 1841, 1845, 1846, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852.

Schönbein hat 1840 zuerst auf diesen Körper als einen eigenthümlichen aufmerksam gemacht, und die vielfältigsten Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass beim Drehen einer guten Elektrisirmaschine sich ein starker Geruch entwickelt, besonders, wenn die Elektricität aus Spitzen ausströmt, oder wenn man elektrische Funken aus dem Conductor überschlagen lässt. Dieser Geruch, den man als phosphorisch oder als einen Schwefelgeruch bezeichnet, soll dem sehr ähnlich seyn, der sich in Räumen zeigt, in die oder in deren Nähe der Blitz einschlug. Schönbein machte 1840 darauf aufmerksam, dass der gleiche Geruch sich häufig zeige, wenn Wasser durch die Volta'sche Batterie zersetzt wird; der Geruch zeigte sich hier in dem Gemenge, wenn die Gase gemengt aufgefangen wurden, er zeigte sich an dem am positiven Pol auftretenden Sauerstoff, wenn die Gase der beiden Pole für sich gesondert gesammelt wurden. Schönbein zeigte ferner, dass derselbe Geruch auch noch bei manchen chemischen Processen, namentlich, wie es scheint, bei langsamen Verbrennungen auftritt.

Man hatte früher den längst bemerkten Geruch, wie er an den Elektrisirmaschinen auftritt, nicht für etwas Materielles gehalten, sondern die Ursache in einer eigenthümlichen Affection der Geruchsnerven durch die Elektricität gesucht. Schönbein behauptete zuerst, dass der Geruch von einer eigenthümlichen Substanz herrühre, die in allen Fällen dieselbe sei, entstehe sie nun durch Reibungselektricität, durch den galvanischen Strom oder auf chemischem Wege, und er nannte diesem Körper wegen seines starken Geruchs Ozon. Schönbein hat das Verdienst, durch eine grofse Anzahl von Versuchen, uns mit vielen Eigenschaften des Ozons bekannt gemacht zu haben, wir danken ihm die meisten Angaben über Bildung und Eigenschaften desselben, wie sie im Nachstehenden enthalten sind; er hat mit grofser Beharrlichkeit seine Forschnngen verfolgt, und durch seine zum Theil interessanten Resultate auch Andere veranlasst, die Eigenthümlickeit des Ozons näher zu erforschen, freilich hat er oft aus seinen Versuchen sehr fern liegende und unberechtigte Schlüsse gezogen, und indem er theoretischen Speculationen zu grofsen Spielraum gönnte, hat er zuweilen die reinen Ergebnisse seiner Versuche so sehr in hypothetische Folgerungen eingehüllt, dass die beobachteten Thatsachen in Gefahr kommen, von der Hülle ganz verdeckt zu werden. Nach Schönbein verdanken wir namentlich Marignac und de la Rive weitere Kenntnisse des Ozons, Williamson, später Fremy und Becquerel und in neuester Zeit Baumert haben auch noch genauere Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Diesen verschiedenen Untersuchungen danken wir unsere wenigen Kenntnisse des Ozons, welche, wie besonders wieder die neuesten Untersuchungen von Baumert zeigen, noch ganz unvollständig sind, indem er es mehr als zweifelhaft macht, ob, was man bisher annahm, alles so bezeichnete Ozon identisch ist. Nach den Ergebnissen der verschiedenartigen Untersuchungen ist jedenfalls nicht mehr zu zweifeln, dass das Ozon ein eigenthümlicher und in vielen Beziehungen höchst interessanter Körper ist, von dem Berzelius in dem letzten von ihm herausgegebenen (XXVII.) Jahresbericht meint, dass es im Augenblicke keine Untersuchung gebe, die von so grofser Wichtigkeit sey, und solche unerwartete Resultate bieten mögte; ein Körper, dessen

weitere Untersuchung selbst für die Technik möglicher Weise von bedeutenden Folgen seyn kann.

Was das Wesen des Ozons betrifft, so sind hierüber sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Schönbein glaubte zuerst, dass Ozon sich nur in einer Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre bilden könne, er hielt es daher für wahrscheinlich, dass das Ozon ein neues Element sey, welches in Verbindung mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff den Stickstoff bilde, so dass demnach Stickstoff kein Element mehr seyn sollte, eine Behauptung, für die freilich keine Beweise gegeben wurden. De la Rive wollte darauf den Geruch des auf elektrischem Wege enstandenen Ozons von äufserst feinen metallischen (Gold und Platin) Theilchen herleiten, die sich beim Ausströmen der Elektricität ablösen und, indem sie sich in der Luft oxydiren, den eigenthümlichen Geruch hervorbringen sollten. Diese Ansicht war nun aus vielen Gründen nicht haltbar, wie Schönbein des Weiteren ausgeführt hat; namentlich spricht dagegen der Umstand, dass der Geruch sich an heifsen Spitzen nicht entwickelt, wo doch sonst ein Losreifsen von Metalltheilchen und eine Oxydation leichter eintreten sollte, dass der Geruch sich nicht nur bei Elektricitätsentwickelung zeigt, sondern auch auf chemischem Wege, und dass er sich längere Zeit beim Aufbewahren in Flaschen hält und auch beim Schütteln mit Wasser nicht verschwindet, daher unstreitig von einem gasförmigen Körper herrührt.

Spätere Untersuchungen von Marignac und de la Rive schienen dafür zu sprechen, dass Ozon reiner Sauerstoff sey; der Umstand, dass Marignac nur im feuchten Sauerstoff auf elektrischem Wege Ozon erhalten konnte, liefs es möglich erscheinen, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sey; namentlich nach den ausführlichen und mit vieler Umsicht geführten Versuchen von Williamson schien es kaum noch zweifelhaft, dass das Ozon ein Wasserstoffhyperoxyd sey. Williamson hatte den durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen, nach Ozon riechenden Sauerstoff zuerst über Chlorcalcium getrocknet, dann über glühendes metallisches Kupfer geleitet, wobei sich jedesmal Wasser bildete; hier konnte freilich das mit Wasserstoff reducirte Kupfer noch Spuren von Wasserstoff, wie gewöhnlich, zurückbehalten und sich daraus Wasser gebildet haben. Deshalb leitete Williamson ozonhaltenden Sauerstoff, der durch die Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt wurde, nachdem es vorher getrocknet war, über glühende Kupferspähne, die vorher in einem Strom von Kohlenoxydgas vollständig reducirt waren; auch hier bildete sich neben Kupferoxyd noch etwas Wasser.

Der Ansicht, das Ozon als ein Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten, trat Schönbein auch in Folge eigener Versuche schnell bei, da ihm diese Ansicht alle beobachteten Thatsachen am besten zu erklären schien. Da es aber namentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und durch seinen Geruch sich wesentlich vom Thénard'schen Wasserstoffhyperoxyd, HO_2, unterscheidet, so schien es ein von ihm verschiedenes zweites Oxyd des Wasserstoffs, vielleicht ein höheres, zu seyn; später hielt Schönbein jedoch beide Wasserstoffhyperoxyde für identisch, wenigstens für gleich zusammengesetzt.

Spätere Versuche von de la Rive, von Marignac, von Marchand, Erdmann und Berzelius, namentlich auch die neueren Versuche von Fremy und Becquerel, welche mit ganz reinem, a-

Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali: $\left\{\begin{matrix} NiO \\ KO \end{matrix}\right\} + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 4HO$. Das Salz wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in saurem Kalisalz; es schiefst in braunen Krystallen an; diese sind schwerlöslich in Wasser, bei 100° verlieren sie kein Wasser; beim Erhitzen detonirt es mit furchtbarem Knall. Dem Kalisalz analog lässt sich auch das oxypikrinsaure Nickeloxydul-Ammoniak darstellen.

Oxypikrinsaures Silberoxyd: $2AgO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$. Zur Darstellung der Verbindung kann kohlensaures Silberoxyd in wässeriger Oxypikrinsäure bei etwa 60° gelöst werden, oder eine nicht zu concentrirte 60° warme Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird mit gelöstem oxypikrinsauren Kali gemengt; beim Erkalten schiefst das Salz leicht in hellgelben plattgedrückten Krystallnadeln an; bei recht langsamer Krystallisation bilden sich sehr grofse blättrige Krystalle, die wie Palmenzweige aussehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser; bei 100° getrocknet verliert es 1 At. Wasser; wird die wässerige Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber ab.

Oxypikrinsaurer Strontian: $2SrO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 5HO$. Dieses Salz krystallisirt in grofsen Warzen, welche aus dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen; es ist viel weniger schwerlöslich als das Barytsalz; bei 100° verliert es 3 At. Wasser.

Oxypikrinsaures Zinkoxyd. Wird kohlensaures Zinkoxyd in Oxypikrinsäure gelöst, so bildet sich ein Salz, welches bei 100° 3,78 Proc. Wasser verliert, und dann 28,32 Proc. Zinkoxyd enthält, demnach kann seine Formel $2(2ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2) + ZnO.HO + 3HO$ seyn; die Zusammensetzung für das krystallisirte Salz nach der Formel $2ZnO + C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + HO$ würde nur 2,8 Proc. Wasser, und für das trockene Salz nur 26 Proc. Zinkoxyd erfordern.

Das Salz hrystallisirt nur beim Verdampfen über Schwefelsäure in warzenförmig gruppirten Nadeln, es ist sehr hyproskopisch, löst sich von allen oxypikrinsauren Salzen am leichtesten. Bei 100° verliert es 3,7 Proc. Krystallwasser, beim Erhitzen verpufft es nur ganz schwach.

Fe.

Oxyproteïn entsteht, nach Mulder, aus den sogenannten Proteïnkörpern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft (s. unter Proteïn).

Fe.

Oxyrrophon, Sauerstoffsauger (von ῥοφάνειν, saugen), nennt Döbereiner den Platinmohr, weil er, nach ihm, kein Stickgas, sondern nur Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und es in seinen Poren so verdichtet, dass es hier die 800- bis 1000fache Dichtigkeit wie in der atmosphärischen Luft hat; 1 Cubikzoll Platinmohr absorbirt, nach Döbereiner, je nach der Bereitung 170 bis 250 Cubikzoll Sauerstoffgas.

Fe.

Oxysulfurete oder basische Schwefelmetalle heifsen die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Metalloxyden, welche theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils künstlich dargestellt werden. Zu jenen gehört unter anderen das Rothspiefsglanzerz, eine Verbindung von 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxyd, zu diesen der *Crocus antimonii* oder Metallsafran, welcher eine gleiche Zusammensetzung hat. *Wp.*

Oxysulphosschwefelsäure i. e. Unterschweflige Säure.

Oxysylvinsäure hat Hess eine Substanz genannt, welche er für Sylvinsäure erhalten hatte. Sie enthält 4 At. Sauerstoff mehr als diese und wird demnach durch die Formel $C_{40}H_{30}O_8$ ausgedrückt. *Wp.*

Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze-, fossile.

Ozon[1]) (von ὄζω, ich rieche) Alpha-Sauerstoff. Elektrolisirter oder oxylisirter Sauerstoff. Erregter Sauerstoff. Allotropischer Sauerstoff. Activer Sauerstoff. Eine allotropische Modification des Sauerstoffs mit Oα von Berzelius, als $\overset{\circ}{O}$ von Schönbein bezeichnet, zum Theil Wasserstoffhyperoxyd, hydrogenige Säure, nach Baumert.

[1]) Literatur. Die meisten Abhandlungen über Ozon sind von Schönbein; diese Arbeiten sind ausführlich hauptsächlich in den Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff erschienen, zum Theil in eigenen Schriften, theils im Auszuge im Journal für praktische Chemie. Die Artikel von Marignac und de la Rive sind in den Archives des sciences phys. et naturelles par MM. de la Rive, Marignac etc., Genève publicirt.

Die Arbeiten von Williamson sind in den Annalen für Chemie und Pharmacie enthalten. Die Angaben von Fischer und Osann finden sich in den Annalen für Physik und Chemie. Die Jahresberichte von Berzelius und später von Liebig und Kopp geben Zusammenstellungen der veröffentlichten Untersuchungen; eine solche Zusammenstellung von Schönbein findet sich noch in dem Archiv der Pharmacie von Wackenroder und Bley.

Besondere Schriften von Schönbein sind: Ueber das Ozon. Basel 1844. — Ueber die langsame und rasche Verbrennung in atmosphärischer Luft. Basel 1845. — Denkschrift über das Ozon. Basel 1849. — Mittheilungen an die naturforschende Gesellschaft in Basel vom 13. November 1850, 8 Jan., 2. April und 7. Mai, Oct. und November 1851, Mai und Juni 1852.

Annalen der Physik und Chemie L, S. 616; LIX S. 240; LXIII, S. 250; LXV, S. 69, 161, 173, 190, 196; LXVI, S. 291, 593; LXVII, S. 78, 83, 89, 97, 211, 217, 225, 230; LXVIII, S. 37; LXXI, S. 458, 517; LXXII, S. 450, 457, 459, 462, 466; LXXV, S. 351, 357. 361, 366, 367, 377, 386 (Schönbein) — LIV, S. 402 (de la Rive) — LXI, S. 458; LXV, S. 386; LXXVII, S. 592; LXXVIII, S. 98; LXXXII, S. 58, 531, 537 (Osann) — LVI, S. 163 u. 168; LXXVI, S. 158 (Fischer) — LXXXIX, S. 38 (Baumert). — Annalen der Chemie und Pharmacie. LIV, S. 127; LXI. S. 13 (Williamson) — LIX, S. 383 (de Vry) — LXIV, S. 231 (Schönbein). — Journal für prakt. Chemie, XXXIV, S. 492; XXXVIII, S. 59 u. 61; XLII, S. 383; L, S. 209; LI, S. 321; LII, S. 135 u. 183; LIII, S. 65 u. 248; LIV, S. 65 u. 73; LV, S. 1; LVI, S. 343 u. 349 (Schönbein); — LIII, S. 51; LVII, S. 259; LVIII, S. 92 (Osann). — Annales de chim. et de phys. [3.] XIV, p. 252 (Marignac); — XXXV, p. 62 (Fremy et Becquerel). — Archives des sc. ph. et natur. par de la Rive etc. Genève, XII, p. 315; XVII, p. 61; XVIII, p. 153. — Archiv der Pharmac. von Wackenroder etc. [2.] LXVII, S. 257; Chemic. Gazette 1851, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. XXX, p. 13. — Jahresbericht von Berzelius XXVI, S. 58; XXVII, S. 28. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp f. 1847 u. 1848, S. 329, 952, 968; für 1849, S. 221 ff.; für 1850 S. 251; für 1851 S. 297 ff., S. 329. — Pharmac. Centralbl. für 1841, 1845, 1846, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852.

Schönbein hat 1840 zuerst auf diesen Körper als einen eigenthümlichen aufmerksam gemacht, und die vielfältigsten Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass beim Drehen einer guten Elektrisirmaschine sich ein starker Geruch entwickelt, besonders, wenn die Elektricität aus Spitzen ausströmt, oder wenn man elektrische Funken aus dem Conductor überschlagen lässt. Dieser Geruch, den man als phosphorisch oder als einen Schwefelgeruch bezeichnet, soll dem sehr ähnlich seyn, der sich in Räumen zeigt, in die oder in deren Nähe der Blitz einschlug. Schönbein machte 1840 darauf aufmerksam, dass der gleiche Geruch sich häufig zeige, wenn Wasser durch die Volta'sche Batterie zersetzt wird; der Geruch zeigte sich hier in dem Gemenge, wenn die Gase gemengt aufgefangen wurden, er zeigte sich an dem am positiven Pol auftretenden Sauerstoff, wenn die Gase der beiden Pole für sich gesondert gesammelt wurden. Schönbein zeigte ferner, dass derselbe Geruch auch noch bei manchen chemischen Processen, namentlich, wie es scheint, bei langsamen Verbrennungen auftritt.

Man hatte früher den längst bemerkten Geruch, wie er an den Elektrisirmaschinen auftritt, nicht für etwas Materielles gehalten, sondern die Ursache in einer eigenthümlichen Affection der Geruchsnerven durch die Elektricität gesucht. Schönbein behauptete zuerst, dass der Geruch von einer eigenthümlichen Substanz herrühre, die in allen Fällen dieselbe sei, entstehe sie nun durch Reibungselektricität, durch den galvanischen Strom oder auf chemischem Wege, und er nannte diesem Körper wegen seines starken Geruchs Ozon. Schönbein hat das Verdienst, durch eine grofse Anzahl von Versuchen, uns mit vielen Eigenschaften des Ozons bekannt gemacht zu haben, wir danken ihm die meisten Angaben über Bildung und Eigenschaften desselben, wie sie im Nachstehenden enthalten sind; er hat mit grofser Beharrlichkeit seine Forschnngen verfolgt, und durch seine zum Theil interessanten Resultate auch Andere veranlasst, die Eigenthümlickeit des Ozons näher zu erforschen, freilich hat er oft aus seinen Versuchen sehr fern liegende und unberechtigte Schlüsse gezogen, und indem er theoretischen Speculationen zu grofsen Spielraum gönnte, hat er zuweilen die reinen Ergebnisse seiner Versuche so sehr in hypothetische Folgerungen eingehüllt, dass die beobachteten Thatsachen in Gefahr kommen, von der Hülle ganz verdeckt zu werden. Nach Schönbein verdanken wir namentlich Marignac und de la Rive weitere Kenntnisse des Ozons, Williamson, später Fremy und Becquerel und in neuester Zeit Baumert haben auch noch genauere Versuche über diesen Gegenstand angestellt. Diesen verschiedenen Untersuchungen danken wir unsere wenigen Kenntnisse des Ozons, welche, wie besonders wieder die neuesten Untersuchungen von Baumert zeigen, noch ganz unvollständig sind, indem er es mehr als zweifelhaft macht, ob, was man bisher annahm, alles so bezeichnete Ozon identisch ist. Nach den Ergebnissen der verschiedenartigen Untersuchungen ist jedenfalls nicht mehr zu zweifeln, dass das Ozon ein eigenthümlicher und in vielen Beziehungen höchst interessanter Körper ist, von dem Berzelius in dem letzten von ihm herausgegebenen (XXVII.) Jahresbericht meint, dass es im Augenblicke keine Untersuchung gebe, die von so grofser Wichtigkeit sey, und solche unerwartete Resultate bieten mögte; ein Körper, dessen

weitere Untersuchung selbst für die Technik möglicher Weise von bedeutenden Folgen seyn kann.

Was das Wesen des Ozons betrifft, so sind hierüber sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Schönbein glaubte zuerst, dass Ozon sich nur in einer Stickstoff, Sauerstoff und Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre bilden könne, er hielt es daher für wahrscheinlich, dass das Ozon ein neues Element sey, welches in Verbindung mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff den Stickstoff bilde, so dass demnach Stickstoff kein Element mehr seyn sollte, eine Behauptung, für die freilich keine Beweise gegeben wurden. De la Rive wollte darauf den Geruch des auf elektrischem Wege enstandenen Ozons von äufserst feinen metallischen (Gold und Platin) Theilchen herleiten, die sich beim Ausströmen der Elektricität ablösen und, indem sie sich in der Luft oxydiren, den eigenthümlichen Geruch hervorbringen sollten. Diese Ansicht war nun aus vielen Gründen nicht haltbar, wie Schönbein des Weiteren ausgeführt hat; namentlich spricht dagegen der Umstand, dass der Geruch sich an heifsen Spitzen nicht entwickelt, wo doch sonst ein Losreifsen von Metalltheilchen und eine Oxydation leichter eintreten sollte, dass der Geruch sich nicht nur bei Elektricitätsentwickelung zeigt, sondern auch auf chemischem Wege, und dass er sich längere Zeit beim Aufbewahren in Flaschen hält und auch beim Schütteln mit Wasser nicht verschwindet, daher unstreitig von einem gasförmigen Körper herrührt.

Spätere Untersuchungen von Marignac und de la Rive schienen dafür zu sprechen, dass Ozon reiner Sauerstoff sey; der Umstand, dass Marignac nur im feuchten Sauerstoff auf elektrischem Wege Ozon erhalten konnte, liefs es möglich erscheinen, dass es ein Wasserstoffhyperoxyd sey; namentlich nach den ausführlichen und mit vieler Umsicht geführten Versuchen von Williamson schien es kaum noch zweifelhaft, dass das Ozon ein Wasserstoffhyperoxyd sey. Williamson hatte den durch Elektrolyse des Wassers erhaltenen, nach Ozon riechenden Sauerstoff zuerst über Chlorcalcium getrocknet, dann über glühendes metallisches Kupfer geleitet, wobei sich jedesmal Wasser bildete; hier konnte freilich das mit Wasserstoff reducirte Kupfer noch Spuren von Wasserstoff, wie gewöhnlich, zurückbehalten und sich daraus Wasser gebildet haben. Deshalb leitete Williamson ozonhaltenden Sauerstoff, der durch die Elektrolyse von gelöstem schwefelsauren Kupferoxyd dargestellt wurde, nachdem es vorher getrocknet war, über glühende Kupferspähne, die vorher in einem Strom von Kohlenoxydgas vollständig reducirt waren; auch hier bildete sich neben Kupferoxyd noch etwas Wasser.

Der Ansicht, das Ozon als ein Wasserstoffhyperoxyd zu betrachten, trat Schönbein auch in Folge eigener Versuche schnell bei, da ihm diese Ansicht alle beobachteten Thatsachen am besten zu erklären schien. Da es aber namentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser und durch seinen Geruch sich wesentlich vom Thénard'schen Wasserstoffhyperoxyd, HO_2, unterscheidet, so schien es ein von ihm verschiedenes zweites Oxyd des Wasserstoffs, vielleicht ein höheres, zu seyn; später hielt Schönbein jedoch beide Wasserstoffhyperoxyde für identisch, wenigstens für gleich zusammengesetzt.

Spätere Versuche von de la Rive, von Marignac, von Marchand, Erdmann und Berzelius, namentlich auch die neueren Versuche von Fremy und Becquerel, welche mit ganz reinem, aus

chlorsaurem Kali dargestellten, gewaschenen und getrockneten Sauerstoff angestellt wurden, lassen wohl nicht mehr zweifeln, dass das mittelst der Electrisirmaschine oder mittelst eines Inductionsstromes dargestellte Ozon reines Sauerstoffgas ist, aber in einer allotropischen Form. Marignac erhielt, als er Ozon auf fein vertheiltes, aus essigsaurem Silberoxyd dargestelltes Silber einwirken liefs, nur Silberhyperoxyd. Dafür, dass solches Ozon keinen Wasserstoff enthält, spricht aufserdem, dass es aus vollkommen trockenem Sauerstoff dargestellt worden ist, und dass sich nur Silberoxyd bildete, auch ein Versuch von Schönbein, der Ozon durch eine glühende Röhre leitete, um es zu zerlegen, und dann durch ein Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthielt; es hatte sich hier kein Wasser gebildet, denn das letztere Rohr zeigte durchaus keine Gewichtszunahme; Schönbein meint freilich, dass Schwefelsäure, Chlorcalcium und dergleichen hygroskopische Körper vielleicht nicht im Stande seyen, der Luft den letzten Antheil Feuchtigkeit zu entziehen, und diese letzte Spur Feuchtigkeit könne dann noch Ozon, d. h. ein Wasserstoffhyperoxyd, bilden, es ist dies aber eine blofse Behauptung, die, weil sie nicht mehr zu beweisen ist, nicht berechtigt erscheint.

Einen Beweis dafür, dass das Ozon Wasserstoffhyperoxyd sey, glaubte Schönbein namentlich in dem Umstand zu finden, dass es sich in vielen seinen Eigenschaften und Reactionen dem Chlor, Brom und Jod ähnlich verhält, mehr als dem gewöhnlichen Sauerstoff; diese Halogene sind, nach seiner Ueberzeugung, Hyperoxyde unbekannter Radicale, wie Berthollet schon annahm. Dieser Schluss erscheint unberechtigt, denn aus der Aehnlichkeit lässt sich höchstens schliefsen, dass Chlor, Brom u. s. w. Ozonverbindungen sind; viel eher erscheint aber der Schluss richtig, dass Chlor u. s. w. dem Ozon ähnlich ist, und wenn wir das Ozon jetzt als ein Element ansehen dürfen, so können wir hierin vielleicht einen weiteren Beweis finden, dass Chlor und die übrigen Halogene auch Elemente sind. Freilich meint Schönbein, dass kein Element einen Geruch habe, und bei Phosphor und Arsen soll, nach ihm, der Geruch von Oxyden kommen, die vielleicht mit der gewöhnlichen phosphorigen und arsenigen Säuren isomer sind; Chlor, Brom und Jod sind, nach ihm, auch zusammengesetzte Körper; er schliefst: »das Ozon ist ein zusammengesetzter Körper, 1) weil es eine so stark riechende Substanz ist, 2) weil es schon in unwägbar kleiner Menge den Jodkaliumkleister bläut [1]).«

Indem nun Schönbein das Ozon für ein Wasserstoffhyperoxyd hält, nimmt er an, ein Theil des Sauerstoffs dieser Verbindung habe zu anderen Körpern eine viel gröfsere Verwandtschaft als freier gewöhnlicher Sauerstoff; er nennt jenen Sauerstoff, der durch seine »Vergesellschaftung« mit einem anderen Körper die Fähigkeit erhält, viel energischer oxydirend zu wirken als ungebundenes Sauerstoffgas, »oxylisirten Sauerstoff;« demnach müsste Ozon etwa eine Verbindung von Wasser mit oxylisirtem Sauerstoff seyn.

In seinen letzten Abhandlungen scheint Schönbein sich doch nun der Ansicht anzuschliefsen, dass Ozon allotropischer Sauerstoff ist, und dass ozonisirte Körper wie Terpentinöl nur Sauerstoff enthalten.

Es muss noch erwähnt werden, dass man die eigenthümlichen Wir-

[1]) Annalen der Physik und Chemie LXVII, S. 61.

kungen des auf elektrolytischem Wege dargestellten Ozon-Sauerstoffs Spuren von salpetriger Säure oder von Salpetersäure zugeschrieben hat; wenn auch unter Umständen Spuren dieser Säuren hier sich bilden können, so kann deren Menge doch nicht sehr bedeutend seyn; der Geruch, die bleichenden und anderen Eigenschaften liefsen sich auf diese Weise daher nicht genügend erklären und überdies entsteht Ozon ja in dem reinsten Sauerstoffgas.

Dieselben Gründe sprechen auch gegen die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die auf chemischem Wege mit Hülfe von Phosphor dargestellte ozonisirte Luft ihre Eigenschaften einem Gehalt an phosphoriger Säure, oder an Phosphorsäure, oder der sogenannten phosphatischen Säure verdanke; abgesehen davon, dass ozonisirte Luft auch ohne Hülfe von Phosphor dargestellt werden kann, so spricht noch weiter dagegen, dass solche Luft auch nach dem sorgfältigsten Waschen mit Wasser, und wenn man kohlensaures Ammoniak bis zur alkalischen Reaction darin hat verdunsten lassen, noch die Eigenschaften des Ozons und seine Wirkungen zeigt.

Während nun nach allen früheren Untersuchungen immer angenommen war, dass Ozon immer derselbe Körper ist, ob er durch Einwirkung des elektrischen Funkens, oder auf elektrolytischem, oder auf chemischem Wege gebildet ist, hat Baumert aus seinen neuesten Untersuchungen geschlossen, dass das auf elektrolytischem Wege entstandene Ozon wesentlich verschieden sey von dem, welches beim Durchschlagen elektrischer Funken durch eine Sauerstoff enthaltende Atmosphäre sich bildet (das auf chemischem Wege erzeugte Ozon hat er noch nicht untersucht). Dieses beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff sich bildende Ozon ist auch, nach Baumert, unzweifelhaft allotropischer Sauerstoff. Das auf elektrolytischem Wege gebildete Ozon ist dagegen, nach ihm, ein Wasserstoffhyperoyd, eine hydrogenige Säure, nach seinen Unsersuchungen HO_3; auf's sorgfältigste getrocknet, giebt es kein Wasser an wasserfreie Phosphorsäure ab; wenn es dagegen zuerst durch eine glühende Röhre geleitet, und so in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, so bildet sich sogleich Wasser, welches nun, durch eine mit einem hauchartigen Anflug von wasserfreier Phosphorsäure versehenen Röhre geleitet, diese Säure zerfliefsen macht. Dass das auf elektrolytischem Wege erhaltene und sorgfältigst getrocknete Ozon nach dem Erhitzen wieder Wasser gebe, hat schon Williamson behauptet. Um die Zusammensetzung dieses Ozons zu bestimmen, wurde dasselbe durch eine Jodkaliumlösung geleitet, und das auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sich abscheidende Jod bestimmt, nachdem vorher das Gesammtgewicht des Ozons ermittelt war durch die Gewichtszunahme eines Apparats, welcher in Jodkaliumlösung den Sauerstoff und in Schwefelsäure das verdunstende Wasser aufgenommen hatte (das Nähere siehe in der Abhandlung von Baumert, Annalen der Physik und Chemie LXXXIX, S. 38.)

Nach den übereinstimmenden Versuchen, welche von Marignac und de la Rive, von Erdmann, Marchand und von Fremy und Becquerel und zuletzt von Baumert angestellt sind, ist daher das Ozon, wenigstens das durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf reines Sauerstoffgas gebildete, eine allotropische Modification des Sauerstoffs, eine Modification, welche vor dem gewöhnlichen Sauerstoff dadurch sich auszeichnet, dass sie viel gröfsere Energie zeigt in der Ver-

wandtschaft zu anderen Körpern. Es ist dies das erste Beispiel von der Allotropie eines Gases, es zeigen sich aber am Ende hier zwischen dem Ozon $O\alpha$ und dem gewöhnlichen Sauerstoff $O\beta$ kaum gröfsere Unterschiede in den Eigenschaften, als wir sie bei dem gewöhnlichen und dem von Schrötter entdeckten sogenannten amorphen Phosphor finden.

Was ist nun die Ursache dieser verschiedenen Eigenschaften? Um diese Frage mit etwas Wahrscheinlichkeit zu beantworten, müssen unsere noch so lückenhaften Kenntnisse des Ozons vervollständigt seyn. Wenn wir annehmen, der Sauerstoff enthalte mehr elektronegative Spannung, sey elektronegativer als der gewöhnliche Sauerstoff, so liegt darin keine Erklärung. Wenn de la Rive meint, vielleicht sey im Ozon der Sauerstoff in seine einzelnen Atome zerlegt, und zeige daher eine gröfsere Begierde und Leichtigkeit, sich mit anderen Körpern zu verbinden, während im gewöhnlichen Sauerstoff die einzelnen Atome zu Molekülen vereinigt seyen, was die leichte Verbindbarkeit mit anderen Körpern verhindere, so können sowohl hierfür, wie aber auch dagegen manche Gründe angeführt werden; und es lässt sich sogar das Umgekehrte behaupten, wie Hunt es thut, und wir haben weder durch die eine noch durch die andere Annahme eine Erklärung.

Baumert nimmt an, dass die Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozonsauerstoff durch den elektrischen Funken bewirkt werde durch die Temperatur, die hier von der höchsten Intensität, aber von der kürzesten Dauer sey; dass das Ozon beim Abkühlen nicht ganz in gewöhnlichen Sauerstoff wieder übergehe, liege in dem raschen Abkühlen, wobei die Temperaturgränze, innerhalb welcher das Ozon sich noch zersetzt, in einem kürzeren Zeitraum durchlaufen wird, als das Ozon nöthig habe sich umzuändern. Das Ozon soll also bei sehr hoher Temperatur entstehen, bei einer niederer liegenden Temperatur, wenn sie lange genug andauert, aber wieder zersetzt werden. Erscheinungen der Art zeigen sich öfter in der Chemie, so namentlich bei dem Schwefel.

Wenn man das elektrolytische Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmen muss, so erklärt sich dessen Bildung am positiven Pol der Säule leicht.

Nach der Reaction auf Jodkaliumkleister zu schliefsen, findet sich Ozon in geringer und in wechselnder Menge, aber immer in der atmosphärischen Luft, denn dieser bläut sich nicht in verschlossenen Flaschen, und weniger leicht im Zimmer, als in freier Luft. Streicht man mit wenig Jodkalium vermischten Kleister auf Papier, so zeigt sich beim Aussetzen desselben an die Luft die Färbung bald schneller, bald langsamer, und sie wird bei gleich langer Einwirkung der Luft nicht immer gleich tief; danach muss man schliefsen, dass der Gehalt der Atmosphäre an Ozon, der jedenfalls äufserst gering ist, nicht immer gleich grofs ist. Wenn man den Gehalt an Ozon nach der Tiefe der Färbung des Jodkaliumkleisters beurtheilt, so ist, nach Osann, der Gehalt höher bei Nacht als bei Tage und zeigt sich früh gegen Sonnenaufgang am stärksten, zur Zeit, wenn die atmosphärische Feuchtigkeit sich niederschlägt; er ist stärker im Winter als im Sommer, überhaupt stärker bei bedecktem als bei heiterem Himmel, besonders stark, wenn Schneewolken am Himmel stehen; jede Schneeflocke soll auf Jodkaliumkleister einen Fleck hervorbringen. Schönbein hat

auch schon früher angegeben, dass bei Schneefall die Luft besonders reich an Ozon sey. Es ist wohl anzunehmen, dass das Ozon sich hier in der Atmosphäre wenigstens zum Theil durch elektrische Einflüsse bilde; ein Maximum von Ozon muss daher wohl bei grofser elektrischer Spannung, bei Gewittern entstehen; nach Schönbein ist auch der Geruch, der sich nach Blitzschlägen an den Orten, in denen der Blitz eingeschlagen hat, und in deren Nähe bemerkbar macht, ganz der des Ozons.

Ozon kann durch Einwirkung der Reibungselektricität auf gewöhnlichen Sauerstoff erhalten werden; der Sauerstoff kann hiezu aus chlorsaurem Kali, aus Quecksilberoxyd, Silberoxyd oder Braunstein dargestellt sein. Schönbein glaubte früher, dass hierbei die zu elektrisirende Atmosphäre Stickstoff, Sauerstoff und etwas Wasserdampf enthalten müsse; de la Rive stellte aber das Ozon aus reinem und trockenem Sauerstoff dar, welchen er durch Glühen von zuerst geschmolzenem chlorsauren Kali entwickelte; Fremy und Becquerel gelang es auch, ganz reinen Sauerstoff und vollständig in Ozon zu verwandeln, der Sauerstoff wurde durch Glühen von chlorsaurem Kali dargestellt, das Gas wurde mit Wasser, dann mit Kalilauge gewaschen und über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

De la Rive brachte vollkommen reines und trockenes Sauerstoffgas in eine enge etwa 1 — 2 Millimeter weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass die Enden in der Röhre sich in kleiner Entfernung gegenüber standen. Wird durch diese Drähte von dem Conductor einer Elektrisirmaschine ein Strom zur Erde geleitet, so dass die Funken zwischen den Drähten überspringend durch den Sauerstoff hindurchschlagen, so zeigt der Sauerstoff bald den Geruch und die sonstigen Eigenschaften des Ozons; seine Bildung dauert nur so lange fort, als noch elektrische Funken durchschlagen. Es bildet sich hier beim Ausströmen der Elektricität Ozon, mag der Conductor mit negativer oder mit positiver Elektricität geladen seyn, gleichgültig ob die Ausströmungsspitzen von Holz, Kohle, Platin, von Gold oder irgend einem anderen Metall sind; nur dürfen die Spitzen nicht erhitzt seyn.

Um zu untersuchen, in welchem Grade die Ozonbildung fortschreitet, wenn fortwährend elektrische Funken durch den Sauerstoff hindurchschlagen, haben Fremy und Becquerel es für nothwendig gefunden, nur sehr kleine Gasvolumina anzuwenden, sie bestimmten die Menge des im Sauerstoff gebildeten Ozons, indem sie es durch Jodkalium oder durch Silber absorbiren liefsen; das Jodkalium wurde entweder trocken angewendet, dann vorher in die Glasröhre gebracht, diese darauf mit Sauerstoff gefüllt und dann zugeschmolzen; (statt Jodkalium kann auch eine feuchte Silberplatte in die Glasröhre mit eingeschmolzen werden); oder es kann die zugeschmolzene Röhre nach dem Ozonisiren des Sauerstoffs unter einer Lösung von Jodkalium abgebrochen werden, um an dem absorbirten Gasvolumen die Menge des gebildeten Ozons zu messen.

Es zeigte sich hier, dass die Ozonbildung ganz regelmäfsig zunahm nach der Länge der Zeit, innerhalb welcher das Gas elektrisirt wurde. Nahm man Eudiometer-Röhren von 2,5 Millimeter Durchmesser und 120 Millimeter Länge, die man, mit reinem Sauerstoff gefüllt, über eine Lösung von Jodkalium mit etwas Oel bedeckt brachte, so zeigte sich beim Elektrisiren alsbald eine gelbe Färbung des Jodka-

liums, und die Flüssigkeit stieg in der Röhre in dem Verhältniss der Zeitdauer des Elektrisirens; wird damit lange genug fortgefahren, so verschwindet zuletzt alles Gas. Dasselbe zeigt sich, wenn man in die mit Sauerstoff gefüllte Eudiometerröhre etwas feuchtes Jodkalium oder feuchtes Quecksilber oder eine feuchte Silberplatte bringt, die Röhre dann zuschmilzt, und nach fortgesetztem Elektrisiren unter Wasser die eine Spitze abbricht. In Röhren von 1 Millimeter Durchmesser und 95 Millimeter Länge konnte bei Anwendung von Jodkalium als absorbirende Substanz der Sauerstoff innerhalb 24 Stunden vollständig in Ozon verwandelt werden. Die fortschreitende Absorption des gebildeten Ozons im Innern der zugeschmolzenen Jodkalium oder Silber enthaltenden Röhre zeigte sich auch daran, dass die anfangs sehr glänzenden Funken nach und nach an Glanz abnahmen, dass sie zuletzt kaum mehr sichtbar waren wegen des durch die Absorption entstandenen Vacuums, und dass das Jodkalium sich braun färbte. Bei Anwendung von Silber oder Quecksilber müssen diese Metalle ein wenig feucht, dürfen aber nicht mit einer Wasserschicht bedeckt seyn. Das Silber und noch mehr das Quecksilber absorbiren das Ozon ungleich langsamer als Jodkalium. Es ist unzweifelhaft, dass hierbei der Sauerstoff nach und nach vollständig in Ozon verwandelt wird.

Die Schnelligkeit der Ozonbildung scheint von verschiedenen Umständen abzuhängen, sie findet schnell bei engen Röhren statt, und besonders bei längeren Funken; Funken von 25 Millimeter Länge bildeten in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Umständen etwa doppelt so viel Ozon als Funken von 4 — 5 Millimeter Länge. Wird vollkommen trockener Sauerstoff in zugeschmolzenen eudiometrischen Röhren, die keine absorbirende Substanz enthalten, elektrisirt, so erscheint die Ozonbildung nur bis zu einem gewissen Grad zuzunehmen, und bei fortgesetztem Elektrisiren scheint sich seine Menge eher wieder zu vermindern. Bei Anwendung von zugeschmolzenen Röhren von nur 0,8 Millimeter Durchmesser und 60 — 70 Millimeter Länge war in 12 Stunden etwa $^2/_3$ des Sauerstoffs in Ozon verwandelt; bei fortgesetztem Elektrisiren nahm die Menge ab, so dass sie nach 24 Stunden etwa $^1/_3$ betrug. Die Menge des Ozons lässt sich wieder dadurch bestimmen, dass man die Röhren unter Jodkaliumlösung abbricht, das Ozon wird schnell absorbirt. Durch besondere Versuche war festgesetzt, dass die Glaswände und die eingeschmolzenen Platindrähte, dass auch das Wasser kein Ozon absorbirt, und dass das Jodkalium für sich unter Einfluss der Elektricität nicht zersetzt wird, dass auch trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandelt wird, dass die Gegenwart von Flüssigkeit nicht zur Bildung des Ozons, sondern nur nothwendig ist, um die Absorption desselben durch Jodkalium, durch Quecksilber oder Silber zu vermitteln.

So wie bei dem Hindurchschlagen der elektrischen Funken durch das Gas selbst, kann Ozon auch gebildet werden, wenn eine mit Sauerstoff gefüllte zugeschmolzene Röhre zwischen die Spitzen des Ausladers gebracht wird, so dass beim Drehen der Maschine dann die Funken nur auf der Oberfläche der Glasröhre überspringen. Auch hier, obgleich der elektrische Funke nicht im Glasrohr selbst überspringt, zeigt sich Ozonbildung, indem wahrscheinlich die Elektricität durch Vertheilung wirkt (Fremy und Becquerel).

Auch bei Einwirkung von Inductionselektricität bildet sich Ozon; Fremy und Becquerel wandten zu diesen Versuchen einen Induc-

tionsapparat von Rhumkorf an, der mit zwei Bunsen'schen Elementen in Verbindung gesetzt 3 — 4 Stunden lang unausgesetzt Funken, und zwar von 3 — 4 Millimeter Länge erzeugte; folgen die Funken hier zu schnell auf einander, so können die Platindrähte der Eudiometerröhre sogar glühend werden, und dann wird das zuerst gebildete Ozon wieder zerlegt.

Baumert konnte auch durch eine rasche Aufeinanderfolge von Funken (etwa 500000 in einer Stunde), welche durch eine Inductionsspirale erhalten waren, reines und trockenes Sauerstoffgas in Ozon verwandeln; doch bildet sich nur so viel, dass in einer Stunde etwa 1 Milligramm Jod dadurch aus Jodkaliumlösung abgeschieden ward.

Das Ozon entsteht, wie Schönbein zuerst zeigte, auch unter Einfluss des galvanischen Stromes beim Zersetzen von Wasser. Wenn man reines Wasser, oder besser Wasser, dem $^1/_6$ bis $^1/_5$ reiner Schwefelsäure beigemengt ist, der Elektrolyse mittelst einer kräftigen Bunsen'schen oder Grove'schen Batterie unterwirft, unter Anwendung von Gold oder Platin als positive Elektrode, so zeigt, wenn man die Gase gesondert auffängt, das sich entwickelnde Sauerstoffgas den Geruch des Ozons, während der Wasserstoff nicht den geringsten Geruch zeigt; lässt man die Gase von beiden Polen zusammentreten, so zeigt auch das Knallgas den Ozongeruch, und dieser Geruch zeigt sich nicht blofs während der Elektrolyse selbst, sondern bleibt dem Gase auch bei längerem Aufbewahren.

Die Bildung des Ozons durch die Zerlegung des Wassers mittelst des galvanischen Stroms erfolgt nicht jedesmal, sondern sie ist abhängig von der Beschaffenheit und der Natur der positiven Elektrode, von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit und von der Temperatur der Elektrode wie der Flüssigkeit.

Die Ozonbildung findet nur dann statt, wenn die positive Elektrode von Gold oder Platin, und wenn ihre Oberfläche rein ist; ist der positive Pol von einem oxydirbaren Metalle, selbst von Silber, oder ist er von Kohle, so zeigt sich kein Ozon.

Die elektrolytische Flüssigkeit kann reines destillirtes Wasser seyn, oder sie kann auch reine Schwefelsäure, reine Salpetersäure oder reine Phosphorsäure oder Chromsäure enthalten, oder sie kann eine Lösung enthalten von reinem schwefelsaurem Kali oder Natron, von salpetersaurem Kali oder Natron, von phosphorsauren Natron und wahrscheinlich von verschiedenen anderen Salzen. Es bildet sich dagegen kein Ozon, wenn die Flüssigkeit Substanzen enthält, die Sauerstoff aufnehmen können, wie Salzsäure, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff oder Verbindungen von Metallen mit Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, unreine Salpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide, schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnoxydulsalze, Zinnchlorür oder überhaupt Substanzen, die im Stande sind, sich noch mit Sauerstoff leicht zu verbinden. Selbst wenn nur geringe Menge dieser Substanzen in der Flüssigkeit gelöst, oder wenn ungelöste oxydirbare Substanzen, wie Kohle, Eisenfeile in der Flüssigkeit suspendirt sind, so bildet sich durchaus kein Ozon. Auch wenn die elektrolytische Flüssigkeit oder die Elektrode erwärmt ist, zeigt sich der Geruch des Ozons nicht.

Am meisten Ozon bildet sich bei der Elektrolyse von Schwefelsäure haltender Chromsäure, hier konnte auf 10 Liter Knallgas 1 Milligramm Ozon erhalten werden; bei der Elektrolyse von Wasser, wel-

ches nur Schwefelsäure ($^1/_{10}$) enthielt, war in 150 Liter Knallgas nur 1 Milligramm Ozon oder hydrogenige Säure HO_3. (Baumert).

Die Menge des vermittelst der galvanischen Säule gebildeten Ozons ist daher verhältnissmäfsig zum unveränderten Sauerstoff immer gering, so dass beim Schütteln dieses Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung sein Volum sich nur sehr unbedeutend und unmerkbar verringert.

Das Ozon bildet sich auch auf rein chemischem Wege, wie es zuerst Schönbein gefunden hat; so, nach seinen Angaben, bei langsamen Verbrennungen, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen; es begünstigt seinerseits natürlich umgekehrt die weitere Oxydation wesentlich. Manche Körper wenigstens, scheint es, verwandeln den Sauerstoff zuerst in Ozon, um sich damit zu verbinden. Da das chemische Ozon nur bei Gegenwart von feuchtem Sauerstoff entsteht, so ist es möglicherweise auch Wasserstoffhyperoxyd: HO_3.

Ozon kann besonders durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmosphärische Luft erhalten werden. Werden Phosphorstangen mit ganz reiner Oberfläche auf den Boden einer grofsen Flasche, am besten z. B. eines Schwefelsäureballons gelegt, und dann mit Wasser von 20 — 30^0 so weit bedeckt, dass nur ein Theil des Phosphors im Wasser liegt, während ein Theil der Oberfläche desselben noch mit der Luft in Berührung ist, so fängt der Phosphor bald an zu rauchen und im Dunkeln zu leuchten; es zeigt sich, besonders schnell wenn zuweilen geschüttelt wird, um neue Flächen des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, bald der penetrante Geruch des Ozons, der wesentlich verschieden ist vom Knoblauchgeruch des Phosphors. Nach 12 Stunden ist die Luft hinlänglich mit Ozon beladen, der Kolben wird dann umgekehrt, um Phosphor und das saure Wasser zu entfernen und die Flasche noch einige Mal mit Wasser durchgeschüttelt, um alle phosphorige Säure und Phosphorsäure fortzunehmen, worauf dann ozonhaltige Luft zurückbleibt.

Nach Marignac kann man Ozon auch so darstellen, dass man in eine Glasröhre von etwa 1 Meter Länge mehrere reine Phosphorstücke legt, und dann etwas feuchte Luft langsam hindurchleitet und das heraustretende Gas mit Wasser wiederholt wäscht. Die Ozonbildung ist um so lebhafter, je rascher der Phosphor verdampft.

Bei der Bildung des Ozons kommen nun die Bestandtheile der Atmosphäre, in welcher sich Ozon bilden soll, und die Temperatur in Betracht.

Ozon bildet sich mittelst Phosphor nur in einer feuchten, verdünnten Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei mittlerer aber nicht zu niedriger Temperatur. Die Gegenwart von Sauerstoff ist natürlich nothwendig; lässt man atmosphärische Luft zuerst über glühendes metallisches Kupfer streichen, so wird sich nachher in derselben nur dann noch Ozon bilden, wenn sie noch etwas Sauerstoff enthält, hat das Kupfer den Sauerstoff vollständig entzogen, so bildet sich auch kein Ozon mehr.

Die Gegenwart von Stickstoff ist dagegen natürlich nicht nothwendig, wie Schönbein es früher glaubte; nimmt man ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff mit 4 Vol. Kohlensäure oder Wasserstoff, so erfolgt die Ozonbildung sehr leicht; aber nicht in reinem Wasserstoff oder in reinem Kohlensäuregas. In einem Gemenge von Sauerstoff und Was-

serstoff ist die Ozonbildung sehr lebhaft; der Phosphor leuchtet sehr stark; er erhitzt sich nach und nach, und seine Temperatur kann leicht bis zum Entzünden steigen, wodurch sich dann das Knallgas natürlich auch entzünden würde.

In reinem Sauerstoffgas von gewöhnlichem Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur bildet Phosphor bei Gegenwart von Wasser kein Ozon, so wie man aber das Gas auf 24 — 30⁰ erwärmt, so zeigt sich alsbald das Leuchten des Phosphors und dann fängt auch sogleich die Bildung von Ozon an, und bei + 36⁰ ist diese sehr lebhaft. Nimmt man den Sauerstoff von gewöhnlicher Temperatur und verdünnt ihn unter der Luftpumpe, bis das Volum etwa auf das Vierfache sich vermehrt hat, so tritt, wie in der atmosphärischen Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Leuchten und alsbald die Ozonbildung ein.

Bei 0⁰ findet auch im verdünnten Sauerstoff ohne besondere Einflüsse keine Ozonbildung statt, sogleich aber bei Einwirkung von Elektricität wenn man z. B. den Phosphor in eine elektrische Atmosphäre bringt, indem er auf einer passenden Unterlage, die mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, in die Nähe eines geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine gebracht wird; es zeigt sich dann selbst unter 0⁰ sogleich das Leuchten und dabei wieder die Ozonbildung. Bringt man Phosphor in Berührung mit Platinschwamm oder Platinmohr oder mit schwammigem Silber, so tritt die Ozonbildung und das Leuchten des Phosphors selbst schon bei — 5⁰ bis — 6⁰ ein.

In ganz trockener Luft findet mittelst Phosphors nur eine schwache Ozonbildung statt; indem derselbe sich schnell mit einer festen Oxydschicht bedeckt, die die weitere Wirkung des Sauerstoffs verhindert, hört die Ozonbildung bald auf.

Manche fremde Körper können, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, die Ozonbildung in Luft durch Phosphor ganz verhindern, so salpetrige Säure, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, überhaupt oxydirbare Körper. Es ist ja schon längst bekannt, dass dieselben Gase auch das Leuchten des Phosphors in Luft verhindern.

Ebenso ist es eine längst bekannte, aber nicht erklärte Thatsache, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck nicht leuchtet, und dass das Leuchten erst bei Verdünnung, sey es durch Verminderung des Drucks, sey es durch Hinzufügung eines indifferenten Gases, eintritt; demnach scheint allerdings ein Zusammenhang zwischen dem Leuchten des Phosphors und der Ozonbildung stattzufinden; denn alle dieselben Umstände, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, hindern auch die Bildung von Ozon, und die Ozonbildung zeigt sich, nach Schönbein, sogleich, wenn der Phosphor angefangen hat zu leuchten, und um so stärker, je stärker er leuchtet. Eine Ursache dieses Zusammenhangs oder worin dieser besteht, wissen wir freilich nicht.

Das mittelst Phosphor dargestellte Ozon muss durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von den Dämpfen des Phosphors und der phosphorigen Säure befreit werden. Man kann auch noch ein Stück kohlensaures Ammoniak in eine solche Atmosphäre bringen, bis die Luft ammoniakalisch reagirt; wird sie dann mit Wasser gewaschen, so zeigt sie noch alle Eigenschaften des Ozons; die dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen konnten also nicht, wie man früher behauptet hat, durch

geringe Mengen Phosphorsäure und phosphoriger Säure bedingt seyn.

Nach Schönbein's Angaben konnte er mittelst 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. Sauerstoff in Ozon verwandeln; nach einer früheren Angabe konnte er mit 1 Grm. Phosphor durch Schütteln mit Luft und Indiglösung 660 Grm. dieser Lösung entfärben, welche Menge nach seiner Angabe 20 Grm. guten Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe würde erfordert haben. Die 660 Grm. Jndiglösung brauchten bei Zusatz von Salzsäure 1,1 Grm. chlorsaures Kali zur Entfärbung, in welcher Menge 0,43 Grm. Sauerstoff enthalten ist; 1 Grm. Phosphor musste also 0,43 Grm. Ozonsauerstoff gebildet haben (Schönbein). Durch Schütteln der ozonhaltenden Luft von zwei Schwefelsäureballons mit einer Lösung von 5 Grm. Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) konnte Schönbein dieses vollständig in Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) verwandeln.

Durch Aufhängen eines Silberblättchens in mit ozonisirter Luft gefüllte Ballens konnte er diese in 4 — 5 Stunden entozonisiren, und im Laufe von einigen Wochen so 10 und selbst über 20 Gramme Silberhyperoxyd darstellen.

Ozon entsteht auch wahrscheinlich bei langsamer Verbrennung des reinen Aethers. Wird in eine grofse lufthaltende Flasche etwas Aether gebracht und umgeschüttelt, um die Luft mit Aetherdampf zu sättigen, und wird dann in das Gemenge eine mäfsig erwärmte Platindrahtspirale gebracht, so zeigt sich an dieser im Dunkeln bald ein leichter bläulicher Schein, die Spirale leuchtet hier ähnlich wie Phosphor, ohne zu glühen. Der Aether verbrennt dabei langsam, und die Luft zeigt jetzt den Geruch und alle chemische Eigenschaften einer ozonhaltenden Atmosphäre; es zeigt sich hier jedoch der Unterschied, dass der Geruch des Ozons beim Waschen mit Wasser eher verschwindet, und dass Platin in dieser Atmosphäre indifferent bleibt, statt sich elektronegativ zu polarisiren; wie Schönbein annimmt, hängt dies möglicherweise davon ab, dass in dieser Atmosphäre neben Ozon vielleicht Aldehyd oder ein anderes Oxydationsproduct des Aethers ist, welches die negative Polarisation des Ozons neutralisirt.

Das Ozon bildet sich, nach Schönbein's Angaben, auch beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und ähnlichen Gasen; an der Spitze dieser Flammen erleidet Jodkaliumkleister wenigstens dieselbe Veränderung wie durch Ozon; wenn nun Schönbein daraus die Möglichkeit folgert, dass die oxydirende Wirkung der Spitze der Löthrohrflamme durch das an der Spitze der Flamme zuerst sich bildende Ozon hervorgebracht und bedingt werde, so ist dies wohl zu weit gegangen, wir können uns die Oxydation hier durch den heifsen Sauerstoff auch ohne Ozon wohl erklären.

Ozon bildet sich, nach Schönbein's Ansichten, wahrscheinlich bei allen oder bei fast allen langsamen Verbrennungsprocessen, so beim Athmen, beim Verwesen stickstofffreier und stickstoffhaltender Körper; er hält es namentlich für möglich, dass das Leuchten von faulem Holz mit Ozonbildung zusammenhänge, dass überhaupt in der Regel die Oxydation bei niederer Temperatur von Ozonbildung begleitet ist, welches Ozon seinerseits die Oxydation wieder begünstige, dass der Bildung von salpetersauren Salzen bei Verwesung stickstoffhaltender Substanzen Ozonbildung vorausgehe, und das Ozon erst die Salpeterbildung veranlasse, So lange dies nur Vermuthungen und Behauptungen

sind, ohne wirkliche zuverlässige Beobachtungen und Thatsachen, haben sie nur untergeordneten Werth; es verdient jedoch dieser Gegenstand alle Beachtung.

Das Ozon ist besonders ausgezeichnet durch seinen eigenthümlichen Geruch, der sich an der Elektrisirmaschine, sowie nach Blitzschlägen bemerkbar macht; Luft, welche nur $^1/_{1000000}$ Ozon enthält, soll den Geruch noch in merkbarem Grade zeigen. Daraus ergiebt sich, wie wenig Ozon unsere gewöhnliche Atmosphäre enthält. Wird ozonhaltende Luft auf 250 — 300° erhitzt, so wird das Ozon vollständig zerstört, und aller Ozongeruch verschwindet. Sehr charakteristisch ist die Eigenschaft des Ozons, Metalle negativ zu polarisiren, besonders Platin und Gold, weniger Kupfer, vielleicht auch Silber. Eine ozonhaltende Atmosphäre verhält sich ebenso wie eine Luft, die etwas Chlor oder Brom enthält. Taucht man einen Streifen von Gold oder von Platin in eine Ozonatmosphäre, so zeigt das Metall sich oft in wenigen Secunden negativ polarisirt, d. h. es hat die Eigenschaft erhalten, mit einem gewöhnlichen Gold- oder Platinblech in reines oder saures Wasser getaucht, einen Strom zu erregen, zu welchem das in Ozon getauchte und negativ polarisirte Metall sich als Kathode verhält; wird das galvanische Element mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so findet eine Ablenkung der Nadel im negativen Sinne statt, welche Ablenkung, selbst wenn der Metallstreifen nur 5 Secunden in der Ozonatmosphäre war, zuweilen so stark ist, dass die Nadel ganz im Kreise herum getrieben wird.

Die Polarisation von Platin und Gold erfolgt leicht, wenn man die reinen Metallstreifen bei gewöhnlicher Temperatur der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahts, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, auf die Entfernung von etwa 1 Zoll gegenüber hält, und ebenso wenn man ihn in ozonhaltenden Sauerstoff bringt, der durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird.

Wird feuchter Phosphor in eine lufthaltende Flasche gebracht, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald der eigenthümliche bekannte Knoblauchgeruch, ein Geruch, der wesentlich verschieden von dem des Ozon ist. Taucht man in den Ballon, sobald der Knoblauchgeruch sich hinlänglich stark zeigt, einen Gold- oder Platinstreifen, so wird dieser jetzt positiv polarisirt. Ist die Temperatur der Luft hierbei 0° oder wenige Grade darüber, so bleibt diese positive Polarisation wenigstens einige Zeit gleich. Ist die Temperatur der Luft etwas höher, etwa 12° bis 16°, so nimmt die positive Polarisation der Metalle bald ab, und zeigt in kurzer Zeit den Volta'schen Indifferenzpunkt, bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern wird bald und sehr merkbar elektronegativ. Dabei ändert sich zugleich der Geruch der Luft, indem mit der negativen Polarität an die Stelle des Knoblauchgeruchs auch der eigenthümliche Ozongeruch tritt, der vollkommen identisch mit dem ist, wie er sich bei dem auf elektrischem Wege gebildeten Ozon zeigt.

Damit Platin- und Goldblech sich in ozonhaltender Atmosphäre polarisiren, müssen die Oberflächen vollkommen rein seyn und die gewöhnliche Temperatur haben, die dünnste Feuchtigkeitsschicht hindert die Polarisation, heifses Gold- und Platinblech polarisiren sich auch nicht, und zerstören sogar den Ozongeruch.

Im Ozon negativ polarisirtes Metallblech verliert diese Polarisation

ches nur Schwefelsäure ($^1/_{10}$) enthielt, war in 150 Liter Knallgas nur 1 Milligramm Ozon oder hydrogenige Säure HO_3. (Baumert).

Die Menge des vermittelst der galvanischen Säule gebildeten Ozons ist daher verhältnissmäfsig zum unveränderten Sauerstoff immer gering, so dass beim Schütteln dieses Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung sein Volum sich nur sehr unbedeutend und unmerkbar verringert.

Das Ozon bildet sich auch auf rein chemischem Wege, wie es zuerst Schönbein gefunden hat; so, nach seinen Angaben, bei langsamen Verbrennungen, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen; es begünstigt seinerseits natürlich umgekehrt die weitere Oxydation wesentlich. Manche Körper wenigstens, scheint es, verwandeln den Sauerstoff zuerst in Ozon, um sich damit zu verbinden. Da das chemische Ozon nur bei Gegenwart von feuchtem Sauerstoff entsteht, so ist es möglicherweise auch Wasserstoffhyperoxyd: HO_3.

Ozon kann besonders durch Einwirkung von Phosphor auf feuchte atmosphärische Luft erhalten werden. Werden Phosphorstangen mit ganz reiner Oberfläche auf den Boden einer grofsen Flasche, am besten z. B. eines Schwefelsäureballons gelegt, und dann mit Wasser von 20 — 30° so weit bedeckt, dass nur ein Theil des Phosphors im Wasser liegt, während ein Theil der Oberfläche desselben noch mit der Luft in Berührung ist, so fängt der Phosphor bald an zu rauchen und im Dunkeln zu leuchten; es zeigt sich, besonders schnell wenn zuweilen geschüttelt wird, um neue Flächen des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen, bald der penetrante Geruch des Ozons, der wesentlich verschieden ist vom Knoblauchgeruch des Phosphors. Nach 12 Stunden ist die Luft hinlänglich mit Ozon beladen, der Kolben wird dann umgekehrt, um Phosphor und das saure Wasser zu entfernen und die Flasche noch einige Mal mit Wasser durchgeschüttelt, um alle phosphorige Säure und Phosphorsäure fortzunehmen, worauf dann ozonhaltige Luft zurückbleibt.

Nach Marignac kann man Ozon auch so darstellen, dass man in eine Glasröhre von etwa 1 Meter Länge mehrere reine Phosphorstücke legt, und dann etwas feuchte Luft langsam hindurchleitet und das heraustretende Gas mit Wasser wiederholt wäscht. Die Ozonbildung ist um so lebhafter, je rascher der Phosphor verdampft.

Bei der Bildung des Ozons kommen nun die Bestandtheile der Atmosphäre, in welcher sich Ozon bilden soll, und die Temperatur in Betracht.

Ozon bildet sich mittelst Phosphor nur in einer feuchten, verdünnten Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei mittlerer aber nicht zu niedriger Temperatur. Die Gegenwart von Sauerstoff ist natürlich nothwendig; lässt man atmosphärische Luft zuerst über glühendes metallisches Kupfer streichen, so wird sich nachher in derselben nur dann noch Ozon bilden, wenn sie noch etwas Sauerstoff enthält, hat das Kupfer den Sauerstoff vollständig entzogen, so bildet sich auch kein Ozon mehr.

Die Gegenwart von Stickstoff ist dagegen natürlich nicht nothwendig, wie Schönbein es früher glaubte; nimmt man ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff mit 4 Vol. Kohlensäure oder Wasserstoff, so erfolgt die Ozonbildung sehr leicht; aber nicht in reinem Wasserstoff oder in reinem Kohlensäuregas. In einem Gemenge von Sauerstoff und Was-

serstoff ist die Ozonbildung sehr lebhaft; der Phosphor leuchtet sehr stark; er erhitzt sich nach und nach, und seine Temperatur kann leicht bis zum Entzünden steigen, wodurch sich dann das Knallgas natürlich auch entzünden würde.

In reinem Sauerstoffgas von gewöhnlichem Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur bildet Phosphor bei Gegenwart von Wasser kein Ozon, so wie man aber das Gas auf 24 — 30° erwärmt, so zeigt sich alsbald das Leuchten des Phosphors und dann fängt auch sogleich die Bildung von Ozon an, und bei + 36° ist diese sehr lebhaft. Nimmt man den Sauerstoff von gewöhnlicher Temperatur und verdünnt ihn unter der Luftpumpe, bis das Volum etwa auf das Vierfache sich vermehrt hat, so tritt, wie in der atmosphärischen Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur das Leuchten und alsbald die Ozonbildung ein.

Bei 0° findet auch im verdünnten Sauerstoff ohne besondere Einflüsse keine Ozonbildung statt, sogleich aber bei Einwirkung von Elektricität wenn man z. B. den Phosphor in eine elektrische Atmosphäre bringt, indem er auf einer passenden Unterlage, die mit dem Erdboden in leitender Verbindung steht, in die Nähe eines geladenen Conductors einer Elektrisirmaschine gebracht wird; es zeigt sich dann selbst unter 0° sogleich das Leuchten und dabei wieder die Ozonbildung. Bringt man Phosphor in Berührung mit Platinschwamm oder Platinmohr oder mit schwammigem Silber, so tritt die Ozonbildung und das Leuchten des Phosphors selbst schon bei — 5° bis — 6° ein.

In ganz trockener Luft findet mittelst Phosphors nur eine schwache Ozonbildung statt; indem derselbe sich schnell mit einer festen Oxydschicht bedeckt, die die weitere Wirkung des Sauerstoffs verhindert, hört die Ozonbildung bald auf.

Manche fremde Körper können, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, die Ozonbildung in Luft durch Phosphor ganz verhindern, so salpetrige Säure, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, überhaupt oxydirbare Körper. Es ist ja schon längst bekannt, dass dieselben Gase auch das Leuchten des Phosphors in Luft verhindern.

Ebenso ist es eine längst bekannte, aber nicht erklärte Thatsache, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck nicht leuchtet, und dass das Leuchten erst bei Verdünnung, sey es durch Verminderung des Drucks, sey es durch Hinzufügung eines indifferenten Gases, eintritt; demnach scheint allerdings ein Zusammenhang zwischen dem Leuchten des Phosphors und der Ozonbildung stattzufinden; denn alle dieselben Umstände, welche das Leuchten des Phosphors verhindern, hindern auch die Bildung von Ozon, und die Ozonbildung zeigt sich, nach Schönbein, sogleich, wenn der Phosphor angefangen hat zu leuchten, und um so stärker, je stärker er leuchtet. Eine Ursache dieses Zusammenhangs oder worin dieser besteht, wissen wir freilich nicht.

Das mittelst Phosphor dargestellte Ozon muss durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von den Dämpfen des Phosphors und der phosphorigen Säure befreit werden. Man kann auch noch ein Stück kohlensaures Ammoniak in eine solche Atmosphäre bringen, bis die Luft ammoniakalisch reagirt; wird sie dann mit Wasser gewaschen, so zeigt sie noch alle Eigenschaften des Ozons; die dem Ozon zugeschriebenen Wirkungen konnten also nicht, wie man früher behauptet hat, durch

geringe Mengen Phosphorsäure und phosphoriger Säure bedingt seyn.

Nach Schönbein's Angaben konnte er mittelst 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. Sauerstoff in Ozon verwandeln; nach einer früheren Angabe konnte er mit 1 Grm. Phosphor durch Schütteln mit Luft und Indiglösung 660 Grm. dieser Lösung entfärben, welche Menge nach seiner Angabe 20 Grm. guten Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe würde erfordert haben. Die 660 Grm. Jndiglösung brauchten bei Zusatz von Salzsäure 1,1 Grm. chlorsaures Kali zur Entfärbung, in welcher Menge 0,43 Grm. Sauerstoff enthalten ist; 1 Grm. Phosphor musste also 0,43 Grm. Ozonsauerstoff gebildet haben (Schönbein). Durch Schütteln der ozonhaltenden Luft von zwei Schwefelsäureballons mit einer Lösung von 5 Grm. Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) konnte Schönbein dieses vollständig in Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) verwandeln.

Durch Aufhängen eines Silberblättchens in mit ozonisirter Luft gefüllte Ballens konnte er diese in 4 — 5 Stunden entozonisiren, und im Laufe von einigen Wochen so 10 und selbst über 20 Gramme Silberhyperoxyd darstellen.

Ozon entsteht auch wahrscheinlich bei langsamer Verbrennung des reinen Aethers. Wird in eine grofse lufthaltende Flasche etwas Aether gebracht und umgeschüttelt, um die Luft mit Aetherdampf zu sättigen, und wird dann in das Gemenge eine mäfsig erwärmte Platindrahtspirale gebracht, so zeigt sich an dieser im Dunkeln bald ein leichter bläulicher Schein, die Spirale leuchtet hier ähnlich wie Phosphor, ohne zu glühen. Der Aether verbrennt dabei langsam, und die Luft zeigt jetzt den Geruch und alle chemische Eigenschaften einer ozonhaltenden Atmosphäre; es zeigt sich hier jedoch der Unterschied, dass der Geruch des Ozons beim Waschen mit Wasser eher verschwindet, und dass Platin in dieser Atmosphäre indifferent bleibt, statt sich elektronegativ zu polarisiren; wie Schönbein annimmt, hängt dies möglicherweise davon ab, dass in dieser Atmosphäre neben Ozon vielleicht Aldehyd oder ein anderes Oxydationsproduct des Aethers ist, welches die negative Polarisation des Ozons neutralisirt.

Das Ozon bildet sich, nach Schönbein's Angaben, auch beim Verbrennen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und ähnlichen Gasen; an der Spitze dieser Flammen erleidet Jodkaliumkleister wenigstens dieselbe Veränderung wie durch Ozon; wenn nun Schönbein daraus die Möglichkeit folgert, dass die oxydirende Wirkung der Spitze der Löthrohrflamme durch das an der Spitze der Flamme zuerst sich bildende Ozon hervorgebracht und bedingt werde, so ist dies wohl zu weit gegangen, wir können uns die Oxydation hier durch den heifsen Sauerstoff auch ohne Ozon wohl erklären.

Ozon bildet sich, nach Schönbein's Ansichten, wahrscheinlich bei allen oder bei fast allen langsamen Verbrennungsprocessen, so beim Athmen, beim Verwesen stickstofffreier und stickstoffhaltender Körper; er hält es namentlich für möglich, dass das Leuchten von faulem Holz mit Ozonbildung zusammenhänge, dass überhaupt in der Regel die Oxydation bei niederer Temperatur von Ozonbildung begleitet ist, welches Ozon seinerseits die Oxydation wieder begünstige, dass der Bildung von salpetersauren Salzen bei Verwesung stickstoffhaltender Substanzen Ozonbildung vorausgehe, und das Ozon erst die Salpeterbildung veranlasse, So lange dies nur Vermuthungen und Behauptungen

sind, ohne wirkliche zuverlässige Beobachtungen und Thatsachen, haben sie nur untergeordneten Werth; es verdient jedoch dieser Gegenstand alle Beachtung.

Das Ozon ist besonders ausgezeichnet durch seinen eigenthümlichen Geruch, der sich an der Elektrisirmaschine, sowie nach Blitzschlägen bemerkbar macht; Luft, welche nur $^1/_{1000000}$ Ozon enthält, soll den Geruch noch in merkbarem Grade zeigen. Daraus ergiebt sich, wie wenig Ozon unsere gewöhnliche Atmosphäre enthält. Wird ozonhaltende Luft auf 250 — 300° erhitzt, so wird das Ozon vollständig zerstört, und aller Ozongeruch verschwindet. Sehr charakteristisch ist die Eigenschaft des Ozons, Metalle negativ zu polarisiren, besonders Platin und Gold, weniger Kupfer, vielleicht auch Silber. Eine ozonhaltende Atmosphäre verhält sich ebenso wie eine Luft, die etwas Chlor oder Brom enthält. Taucht man einen Streifen von Gold oder von Platin in eine Ozonatmosphäre, so zeigt das Metall sich oft in wenigen Secunden negativ polarisirt, d. h. es hat die Eigenschaft erhalten, mit einem gewöhnlichen Gold- oder Platinblech in reines oder saures Wasser getaucht, einen Strom zu erregen, zu welchem das in Ozon getauchte und negativ polarisirte Metall sich als Kathode verhält; wird das galvanische Element mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, so findet eine Ablenkung der Nadel im negativen Sinne statt, welche Ablenkung, selbst wenn der Metallstreifen nur 5 Secunden in der Ozonatmosphäre war, zuweilen so stark ist, dass die Nadel ganz im Kreise herum getrieben wird.

Die Polarisation von Platin und Gold erfolgt leicht, wenn man die reinen Metallstreifen bei gewöhnlicher Temperatur der stumpfen Spitze eines beliebigen Metalldrahts, der mit dem ersten Conductor einer wirksamen Elektrisirmaschine in Verbindung steht, auf die Entfernung von etwa 1 Zoll gegenüber hält, und ebenso wenn man ihn in ozonhaltenden Sauerstoff bringt, der durch Elektrolyse von Wasser gewonnen wird.

Wird feuchter Phosphor in eine lufthaltende Flasche gebracht, so zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald der eigenthümliche bekannte Knoblauchgeruch, ein Geruch, der wesentlich verschieden von dem des Ozon ist. Taucht man in den Ballon, sobald der Knoblauchgeruch sich hinlänglich stark zeigt, einen Gold- oder Platinstreifen, so wird dieser jetzt positiv polarisirt. Ist die Temperatur der Luft hierbei 0° oder wenige Grade darüber, so bleibt diese positive Polarisation wenigstens einige Zeit gleich. Ist die Temperatur der Luft etwas höher, etwa 12° bis 16°, so nimmt die positive Polarisation der Metalle bald ab, und zeigt in kurzer Zeit den Volta'schen Indifferenzpunkt, bleibt aber hierbei nicht stehen, sondern wird bald und sehr merkbar elektronegativ. Dabei ändert sich zugleich der Geruch der Luft, indem mit der negativen Polarität an die Stelle des Knoblauchgeruchs auch der eigenthümliche Ozongeruch tritt, der vollkommen identisch mit dem ist, wie er sich bei dem auf elektrischem Wege gebildeten Ozon zeigt.

Damit Platin- und Goldblech sich in ozonhaltender Atmosphäre polarisiren, müssen die Oberflächen vollkommen rein seyn und die gewöhnliche Temperatur haben, die dünnste Feuchtigkeitsschicht hindert die Polarisation, heifses Gold- und Platinblech polarisiren sich auch nicht, und zerstören sogar den Ozongeruch.

Im Ozon negativ polarisirtes Metallblech verliert diese Polarisation

an der Luft langsam; wird es in Wasserstoffgas getaucht, so wird es schnell depolarisirt, bei längerem Eintauchen sogar positiv polarisirt.

Die Eigenschaft des Ozons, Gold und Platin in bemerkbarer Weise negativ zu polarisiren, dient uns als Erkennungsmittel für Ozon; wie angegeben besitzt die durch langsames Verbrennen von Aether erhaltene Atmosphäre diese Eigenschaft nicht; ob nur durch Beimengung eines elektrisch entgegengesetzten Körpers oder aus anderen Ursachen ist nicht erwiesen.

Das Ozon soll nach Osann's zweifelhafter Angabe etwas leichter seyn als gewöhnlicher Sauerstoff; ein Cubikcentimeter wiegt, nach Osann, nur 0,0013 Gramme, während 1 Cubikcentimeter gewöhnlicher Sauerstoff nach vielfachen Versuchen 0,0014 wiegt; ein einzelner in jeder Beziehung sehr unvollkommener Versuch kann schon deswegen gar nicht in Betracht kommen, weil Osann glaubt, Ozon durch Erhitzen von Bleihyperoxyd erhalten zu haben, während nach allen anderen Erfahrungen Ozon bei höherer Temperatur zerstört wird.

Das Ozon hat in vieler Hinsicht mit den Halogenen, namentlich mit dem Chlor, grofse Aehnlichkeit, auch darin, dass es, nach Schönbein, in gröfserer Menge eingeathmet, giftig wirkt, zunächst wahrscheinlich catarrhalische Affectionen veranlasst, ja man will bemerkt haben, dass wenn die atmosphärische Luft ozonreicher ist, sich auch häufiger catarrhalische Krankheiten zeigen.

Ozon wird nicht von Wasser, noch von kaustischem Ammoniak, von Barytwasser, von Schwefelsäure, oder von trockenem Chlorcalcium absorbirt.

Das Ozon zeichnet sich besonders durch seine energisch oxydirenden Wirkungen aus; es oxydirt viele Körper, die sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff bei mittlerer Temperatur indifferent verhalten, augenblicklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und es bilden sich hier oft höhere Oxyde, als sie sonst bei Oxydation des Körpers mit freiem Sauerstoff entstehen; diese oxydirende Wirkung durch Ozon zeigt sich häufig noch energischer im directen Sonnenlicht als im Tageslicht. In allen Fällen, wo eine Ozon haltende Atmosphäre mit einem oxydirbaren Körper zusammenkommt; verschwindet daher schnell der Geruch des Ozons unter Oxydation dieses Körpers. Die grofse Neigung des Ozons, andere Körper zu oxydiren, ist natürlich die Ursache, dass freies Ozon sich nicht lange in der Atmosphäre halten kann, ebenso wenig wie Chlor oder andere Körper, die schon bei gewöhlicher Temperatur grofses Vereinigungsstreben zeigen. Die Oekonomie der Natur macht es nothwendig, dass der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft in einem Zustande ist, in welchen er sich nicht so leicht mit anderen Körpern verbindet, weil er sonst schnell aufgezehrt seyn würde.

Es ist sehr möglich, wie Schönbein angiebt, dass wie bei langsamen Verbrennungen, so auch in den Fällen, wo wir die Oxydation dem *status nascens* zuschreiben, eine Ozonbildung und Oxydation durch Ozon im Spiele ist; es ist möglich, dass auch in anderen Fällen, wo wir sehen, dass der sogenannte *status nascens* eigenthümliche Erscheinungen hervorbringt und Verbindungen von solchen Körpern veranlasst, die sonst sich direct nicht verbinden, die Ursache hier in allotropischen Modificationen des einen oder des anderen der Körper liegt.

Alle oxydirbaren Körper nehmen aus einer ozonhaltenden Atmosphäre das Ozon vollständig fort, der Ozongeruch verschwindet und

es haben sich Oxyde gebildet. Phosphor wird dabei nach und nach zu Phosphorsäure oxydirt, Arsen und arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff werden zu Schwefelsäure. Kohle absorbirt das Ozon sehr rasch und vollständig; es ist nicht angegeben, ob sich hier Kohlensäure oder ein anderes Product bildet.

Wird mit einer Jodlösung getränktes Papier einer ozonhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so bleicht es sich schnell, es reagirt aber nicht sauer, und wird in Berührung mit oxydabeln Körpern sogleich wieder braun, so durch Phosphor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Jodwasserstoff, dann durch Metalle wie Zink, Zinn u. s. w., durch leicht höher oxydirbare Metalloxyde, Zinnoxydul, Bleioxyd, dann durch Schwefelblei und ähnliche Verbindungen.

Wird Bromwasser mit Ozon geschüttelt, so wird die Flüssigkeit wasserhell, reagirt nicht sauer und bleicht leicht Lackmus und Indigo.

Chlorwasser verhält sich ähnlich wie Bromwasser. Der Umstand, dass das Product nicht sauer reagirt, und die Aehnlichkeit des Ozons mit Chlor, Brom und Jod veranlasst Schönbein zu der Annahme, dass sich hierbei eine Verbindung von Ozon mit einem der Halogene bilde, analog den Verbindungen derselben unter einander.

Wird Kalilauge mit Ozon geschüttelt, so absorbirt sie dasselbe, es bildet sich, nach Schönbein, ein Hyperoxyd, und nach ihm hat die Flüssigkeit die Eigenschaft erlangt, nach der Neutralisation mit Schwefelsäure, Jodkaliumkleister zu bläuen, Indigo, Lackmus und andere Farbstoffe zu zerstören. Untersalpetersäure wird durch Ozon sogleich zu Salpetersäure; indem Schönbein das Ozon als Wasserstoffhyperoxyd betrachtete, nahm er an, dass Untersalpetersäure (NO_4) sich einfach mit Ozon (HO_2) zu Salpetersäure (nach ihm $NO_4 + HO_2$) vereinige.

Bei Gegenwart von starken Basen, wie Kalihydrat, Kalkmilch und dergl., wird das reine Stickstoffgas der Atmosphäre durch Ozon zu Salpetersäure oxydirt; indem Schönbein 3000 Liter ozonisirte Luft mit Kalkmilch schüttelte, konnte er 5 Grm. Salpeter darstellen. Wenn diese Menge auch verhältnissmäfsig gering ist, so zeigt sie unzweifelhaft die Möglichkeit der Salpeterbildung ohne Mitwirkung des Stickstoffs thierischer Substanzen, wobei man sich der noch unerklärten Salpeterbildung an manchen Localitäten, so in den Salpeterhöhlen Ceylons erinnert. Wenn sich nun auch, nach seinen Versuchen, ohne thierischen Stickstoff Salpeter bilden kann, so fragt sich doch, ob Schönbein das Recht hat, umgekehrt zu folgern, dass bei der Salpeterbildung und bei der Verwesung überhaupt sich immer zuerst Ozon bilde, und dass dieses sowohl die Salpeterbildung aus dem Stickstoff der Atmosphäre wie aus den thierischen Substanzen veranlasse.

Die Ursache, dass Heller im kohlensauren Kali, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, Salpetersäure fand, liegt, nach Schönbein, auch darin, dass sich diese Säure unter Einfluss der Base und des atmosphärischen Ozons erst gebildet hat.

Durch Elektrolyse von Wasser mit Schwefelsäure und Chromsäure bildet sich, obgleich seine absolute Menge gering ist, doch so viel Ozon, dass es mit Ammoniak weifse Nebel von salpetersaurem Ammoniak bildet (Baumert).

Chlorkalium wird von Ozon unter Abscheidung von Chlor und Bildung von Aetzkali zersetzt (Baumert).

Wird eine Lösung von Chlorkalium mit so viel Schwefelsäure

versetzt, dass gerade alle Salzsäure frei wird, also auf 3 Thle. Chlorkalium 2 Thle. Schwefelsäurehydrat, so bildet sich bei der Elektrolyse dieser Flüssigkeit unter Einfluss des ozonisirten Sauerstoffs zuerst Chlorsäure und bei fortgesetzter Einwirkung Ueberchlorsäure, die beim Verdampfen in Verbindung mit Kali sich abscheidet (Kolbe).

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Jodkaliums gegen Ozon. Geschmolzenes wasserfreies Jodkalium absorbirt nach Fremy und Becquerel, das Ozon nicht, und wird auch nicht dadurch zersetzt, so wie aber selbst die geringste Menge Feuchtigkeit hinzukommt, so scheidet sich gleich unter Bräunung Jod ab, und bei Gegenwart von Stärkemehl bildet sich blaues Jodstärkemehl. Wegen dieser Reaction hat Schönbein den Jodkaliumkleister, einen dünnen Stärkemehlkleister mit Jodkaliumlösung versetzt, als Reagens auf Ozon gebraucht, namentlich in der Form von Reagenspapier, indem er mit diesem Jodkaliumkleister Papier überzieht. Bei Gegenwart von Ozon wird dieses Papier sogleich durch Bildung von Jodstärkemehl blau. Man hat diese Bläuung der Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure oder anderen Säuredämpfen der Atmosphäre zugeschrieben; Schönbein hat aber gezeigt, dass reines Jodkalium, welches ganz frei ist von jodsaurem Kali bei Zusatz verdünnter Säuren, wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure, Stärkemehl nicht bläut, und dass es selbst bei Einwirkung von reinen Salpetersäuredämpfen Stärkemehl nicht so bläut, wie Ozon. Das Jodkalium enthält aber, nach Schönbein, sehr häufig eine Spur von jodsaurem Kali, und dies ist immer der Fall, wenn es an der Luft geschmolzen war; wird daher krystallisirtes Jodkalium, welches bei Zusatz von verdünnter Säure Stärkemehl nicht bläut, nur an der Luft geschmolzen, so wird es jetzt diese blaue Färbung zeigen; ähnlich verhalten sich, nach Schönbein, Jodzink und Jodeisen unter Einwirkung des atmosphärischen Ozons; es ist hier jedoch möglich, dass schon gewöhnlicher Sauerstoff ($O\beta$) in der Hitze diese Oxydation bewirkt.

Dass die Bildung von Jodstärkemehl bei Einwirkung von Ozon, welches mittelst Elektricität dargestellt ist, nicht der zersetzenden Einwirkung des elektrischen Stromes selbst auf das Jodkalium zuzuschreiben sey, haben Fremy und Becquerel nachgewiesen, denn nach ihren Versuchen wird Jodkalium in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Wasserstoff durch den elektrischen Funken nicht zersetzt.

Die Wirkung des Ozons auf Jodkalium ist wieder rein oxydirend; indem das feuchte oder gelöste Salz in Ozon sich augenblicklich oxydirt, wird es schwach bräunlich durch Abscheidung von wenig Jod; indem sich nämlich zuerst etwas jodsaures Kali bildet, zersetzt sich dieses durch den Ueberschuss von Jodkalium, und unter Einfluss der Kohlensäure der Luft scheidet sich etwas Jod ab. Bei fortgesetzter Einwirkung des Ozons wird das Jodkalium weiter oxydirt, und man erhält zuletzt neben wenig freiem Jod ein Gemenge von jodsaurem Kali mit wenig kohlensaurem Kali (Marignac. Schönbein).

Nach Baumert zersetzt das Ozon das Jodkalium unter Bildung von Aetzkali und Abscheidung von Jod; diese letzteren beiden wirken wieder auf einander unter Bildung von jodsaurem Kali und Jodkalium, welches letztere durch weitere Einwirkung von Ozon wieder zersetzt wird; wird das so erhaltene Gemenge von jodsaurem Kali und Jodkalium mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine Quantität Jod ab, die dem Sauerstoff, welcher in dem angewandten Ozon (HO_3) mehr als in

dem durch Zersetzung desselben resultirendem Wasser enthalten ist, äquivalent ist, nämlich 2 Aeq.; hierauf hat Baumert eine Methode gegründet, die Zusammensetzung der Ozons zu ermitteln [1]).

Die Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon erfolgt namentlich auch viel schneller im Sonnenlicht als im Tageslicht, aber bei länger fortdauernder Einwirkung des Lichts wird der durch Einwirkung von Ozon gebläute Jodkaliumkleister wieder entfärbt; bei erneuter Einwirkung von Ozon wird er wieder blau, am Licht wieder entfärbt und so einige Zeit abwechselnd fort, bis zuletzt das gebleichte Jodstärkemehl im Ozon nicht mehr blau wird, wahrscheinlich durch vollständige Oxydation des Jodkaliums zu jodsaurem Kali, oder wie Schönbein meint, durch Verwandlung der Stärke, was durch Zusatz von neuer Stärke hätte geprüft werden können.

Feuchtes oder gelöstes Jodkalium kann, weil es Ozon sogleich absorbirt, benutzt werden, um dieses von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen, und da Jodkaliumkleister sich in einer ozonhaltenden Atmosphäre bei gleich lang dauernder Einwirkung um so tiefer färbt, je gröfser der Ozongehalt ist, so wollen Schönbein und Osann hierdurch auch den relativen Gehalt der Luft an Ozon bestimmen, indem sie sich zuerst eine Farbenscala darstellen. Andere Jodmetalle verhalten sich wie Jodkalium.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wird in Ozon schnell zu Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz); hängt man die ganzen Krystalle des gelben Salzes in die Ozonatmosphäre, so werden sie von Aufsen nach Innen allmälig roth. Ebenso bildet sich beim Schütteln der Lösung des gelben Salzes mit Ozon das rothe Salz. Schönbein konnte durch die ozonisirte Luft von 2 Schwefelsäureballons, in denen die Luft 12 Stunden mit Phosphor in Berührung gewesen war, 5 Grm. gelbes Blutlaugensalz vollständig in rothes verwandeln. Metalle wie Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber werden augenblicklich durch Ozon oxydirt, und zerstören dadurch den Geruch des Ozons; dieses lässt sich daher auf elektrolytischem Wege nicht erhalten, wenn man eines der genannten Metalle als Elektrode anwendet oder nur in das zu elektrolysirende Wasser bringt. Hierbei gehen die Metalle meistens in die höchsten Oxyde, die sie bilden können, über.

Nicht alle Metalle werden hierbei gleich schnell oxydirt, so oxydirt sich namentlich Arsenmetall ungleich schneller als Antimonmetall, und man kann daher Ozon anwenden, um beide Metalle von einander zu unterscheiden. Wird ein Metallspiegel von Arsen in eine stark ozonisirte Atmosphäre getaucht, so wird der Fleck schon in einigen Minuten unsichtbar, einen sauren Fleck von Arsensäure hinterlassend. Antimonflecken verschwinden ungleich langsamer, die Oxydation erfordert mehrere Tage, und wenn der Spiegel etwas cohärenter ist, erfolgt sie selbst in Wochen noch nicht ganz; es bildet sich hierbei meistens Antimonoxyd. Die Reaction ist die gleiche bei auf elektrischem wie auf chemischem Wege dargestelltem Ozon (Schönbein). Das Verfahren von Cottereau, durch in feuchter Luft verdampfenden Phosphor Antimon und Arsen zu unterscheiden, beruht immer auf der Bildung von Ozon.

Trockenes oder mit Wasser bedecktes Quecksilber absorbirt das Ozon nicht, wird es aber etwas befeuchtet, so nimmt es das Ozon leicht

[1]) Annal. der Phys. und Chem. LXXXIX, S. 38.

auf, es wird auf der Oberfläche gelblich, wie schon van Marum beim Elektrisiren des feuchten Quecksilbers in reinem Sauerstoff bemerkte. Hiermit hängt vielleicht die Erscheinung zusammen, dass Quecksilber in gut verschlossenen lufthaltenden Gläsern bei wiederholter Einwirkung von Sonnenlicht sich nach und nach mit einer röthlichgelben Oxydhaut bedekt.

Feuchtes Silber sowohl in schwammigem Zustand durch Reduction von Silber auf nassem Wege, oder durch Erhitzen von essigsaurem Silberoxyd erhalten, wie auch als Silberblech angewendet, absorbirt das Ozon leicht, und verwandelt sich auf der Oberfläche in braunes Silberhyperoxyd. Schönbein konnte in mit Phosphor ozonisirter Luft in einigen Wochen 20 Grm. Silberhyperoxyd darstellen und fand seine Zusammensetzung zu AgO_2 (87 Thle. Silber, 13 Thle. Sauerstoff). Die Absorption des Ozons durch Silber kann auch benutzt werden, um Ozon von gewöhnlichem Sauerstoff zu trennen.

Platin und Gold oxydiren sich im Ozon nicht, sondern werden darin nur negativ polarisirt.

Auch leichter oxydirbare Metalloxyde wie Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinnoxydul u. s. w., wie fast alle nicht leicht höher oxydirbare, wie Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w., werden durch Ozon höher oxydirt und in Hyperoxyde verwandelt.

Wird eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Manganoxydul mit ozonhaltender Luft geschüttelt, so bildet sich bald braunes Hyperoxydhydrat.

Mit einer Mangansalzlösung getränktes Papier wird in Luft, die durch Phosphor ozonisirt ist, wie im elektrischen Lichtbüschel und überhaupt in ozonhaltender Luft braun. Bei Einwirkung von schwefliger Säure oder von salpetriger Säure wird das braune Hyperoxyd wieder zu farblosem Oxydulsalz reducirt. Manganoxydulsalzlösung lässt sich daher zu einer sympathetischen Dinte gebrauchen, indem die für sich farblosen Schriftzüge in Ozon braun werden, durch schweflige oder salpetrige Säure aber schnell wieder verschwinden. Aber auch schon an der Luft bleichen die Schriftzüge allmälig ab und verschwinden endlich, wahrscheinlich weil das Papier hier desoxydirend wirkt. — Die braune Färbung zeigt sich noch bei sehr grofser Verdünnung der Mangansalzlösung. Nach Schönbein zeigt sie sich z. B. noch, wenn das Papier mit einer verdünnten Lösung von manganhaltendem Zinkvitriol getränkt wird, der nur $^1/_{1000}$ Mangan enthält.

Wird Phosphor zur Bildung von Ozon statt mit Wasser, mit der Lösung von einem Manganoxydulsalz zusammengebracht, so wird diese schön colombinroth, indem sich nach Schönbein's Angabe hier Uebermangansäure bildet.

Fein vertheiltes Bleioxydhydrat wird durch Ozon zu braunem Hyperoxyd. Wird Bleioxydhydrat auf Papier gestrichen, oder dieses mit basisch essigsaurem Bleioxyd getränkt, so wird es in Ozon zuerst gelb, dann roth und zuletzt braun durch Bildung von Bleihyperoxyd. Ein zuerst in Bleilösung, dann in Schwefelwasserstoff getauchtes und dadurch geschwärztes Papier wird in Ozon unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd gebleicht. Ebenso verhalten sich andere Metallsulfide, Schwefelkupfer, Schwefelarsen, Schwefelquecksilber.

Organische Körper oxydiren sich in Ozon aufserordentlich leicht, und zerstören dadurch seinen Geruch, so Holz, Stroh, Stärkemehl, Hu-

mus, Weingeist und namentlich die Pflanzenfarbstoffe. Das Ozon zerstört namentlich auch Kautschuk, selbst den vulcanisirten (Baumert).

So wie das Ozon die Verwesung und langsame Verbrennung überhaupt, so soll es namentlich auch die Bildung von Aldehyd und Essigsäure aus Weingeist vermitteln. Wenn diese Angabe bis jetzt auch nur eine noch zu beweisende Vermuthung ist, so verdient jedenfalls das Verhalten auch der Essighefe gegen Luft untersucht zu werden, ob diese vielleicht die Fähigkeit hat, auf den Sauerstoff ozonisirend zu wirken, und dadurch die Oxydation des Weingeistes zu Essigsäure veranlasst.

Das Ozon bleicht Lackmus, ohne es vorher zu röthen und ohne es gelb zu färben; selbst Indigolösung wird durch Ozon entfärbt. Die Menge der entfärbten Indigolösung kann zur Messung der Ozonmenge dienen; Schönbein hat damit die bleichende Wirkung des ozonisirten Terpentinöls bestimmt (s. weiter unten).

Es ist bekannt, dass das Guajacharz der Officinen sich an der Luft nach und nach blau färbt; nach Schönbein ist dies eine Wirkung des atmosphärischen Ozons und die Bläuung tritt, nach ihm, schneller als an der atmosphärischen Luft, in künstlicher ozonhaltender Luft ein; er betrachtet diese Reaction als besonders charakteristisch für Ozon, er wendet daher Guajactinctur als Reagens darauf an. Zur Darstellung der Tinctur wird 1 Thl. Guajacharz in 30 Thln. Alkohol von 90 Grad gelöst; beim Gebrauch wird diese Lösung meistens noch verdünnt, indem man zu 1 Grm. Weingeist einige Tropfen der Lösung setzt. Diese Flüssigkeit wird in ozonhaltiger Luft schnell blau, sie verliert diese Farbe aber nach und nach an atmosphärischer Luft; von Neuem mit Ozon zusammengebracht, wird sie wieder blau und entfärbt sich auch, jedoch langsamer, wieder. Durch wiederholtes Färben und Entfärben verliert die Lösung endlich die Fähigkeit, durch Ozon wiederum gebläut zu werden. Die durch Ozon hervorgebrachte blaue Färbung der Guajactinctur wird auch durch Berührung mit manchen Metallen oder mit leicht oxydirbaren Stoffen wie Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Zinn, Zink, Kadmium, ebenso durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Eisenoxydulsalze u. s. w. aufgehoben.

Es giebt dagegen auch viele andere Körper, welche ähnlich wie Ozon die Guajactinctur blau färben, hierher gehören namentlich Untersalpetersäure, Chlor, Brom, die Hyperoxyde von Mangan und Blei, und die durch diese Körper gebläute Tinctur wird nach und nach von selbst wieder gelblich, durch neuen Zusatz derselben Körper aber wieder blau, dann wieder entfärbt und so abwechselnd, bis sie endlich durch weiteren Zusatz der Körper nicht mehr blau wird.

Es muss hier weiter noch sogleich erwähnt werden, dass auch die Metalle, Quecksilber, Silber, Gold und Platin (s. weiter unten) die Guajactinctur blau färben, dass diese Färbung namentlich auch noch entsteht durch Eisenchlorid, Kupferchlorid, durch saures chromsaures oder durch übermangansaures Kali, durch Ferridcyankalium, durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Auch thierische Stoffe zeigen sich leicht oxydirbar durch Ozon, so Eiweifs, namentlich Blut; wird in eine ozonhaltende Flasche etwas dieser Körper gebracht, so verschwindet der Ozongeruch augenblicklich.

Alle diese Erscheinungen nun zeigen, dass das Ozon ein eigenthümlicher Körper ist, der in hohem Grade oxydirend wirkt. Da reiner Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann (Fremy und

Becquerel), und da bei seiner Einwirkung auf andere Körper nur Oxyde erhalten werden, da er beim Glühen auch wieder vollständig in Sauerstoff übergeht, so kann das Ozon nichts anders als Sauerstoff seyn, Sauerstoff, der in seinen Eigenschaften wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen ist, und dagegen grofse Aehnlichkeit mit Chlor einerseits, sowie andererseits mit den Hyperoxyden hat, also ein allotropischer Sauerstoff. Die Aehnlichkeit des Ozons mit Chlor zeigt sich darin, dass beide Gold und Platin sehr kräftig negativ polarisiren, dass beide sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod, mit Phosphor und mit Metallen verbinden, dass sie auf manche Körper besonders energisch oxydirend schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken, so oxydiren sie arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure; dass sie Schwefelwasserstoff und andere Wasserstoffverbindungen zersetzen unter Bindung des Wasserstoffs, sie zersetzen weiter Jod- und Bromkalium, Ferrocyankalium; sie verwandeln manche Metalloxyde in Hyperoxyde, sie zerstören Pflanzenfarben, und beide erregen beim Einathmen catarrhalische Affectionen.

Das Ozon soll sich auch wie Chlor direct mit organischen Körpern vereinigen, so zeigt sich beim langsamen Verbrennen von Aether oder Weingeist in der Luft ein eigenthümlicher stechender Geruch (Lampensäure?); dieser soll, nach Schönbein's noch zu beweisender Angabe, davon herrühren, dass sich eine Verbindung von Ozon mit Aetherin bildet. Auch beim Zusammenbringen von ölbildendem Gas, aus Weingeist und Schwefelsäure, mit Ozon soll dieselbe Verbindung entstehen, die Schönbein auch Elaylozon nennt. Diese Verbindung ist ganz problematisch.

Früher meinte Schönbein, auch das Aldehyd ($C_4 H_4 O_2$) könne als Acetylozon (Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd identisch genommen) angesehen werden $= C_4 H_3 + HO_2$; eine solche Zusammensetzung lässt sich wohl aus der Formel herausrechnen, es spricht aber das Verhalten des Aldehyds als eines leicht oxydirbaren Körpers sehr dagegen.

Auch mit den Hyperoxyden hat das Ozon in seinem chemischen Verhalten grofse Aehnlichkeit, und da diese häufig durch Einwirkung des Ozons entstehen, so ist Schönbein geneigt, sie für Ozonverbindungen anzusehen. Er nimmt aber dabei an, dass die Hyperoxyde einen Theil gewöhnlichen Sauerstoff in Verbindung enthalten; nur den Theil, den sie leichter abgeben, betrachtet er als Ozonsauerstoff, und bezeichnet ihn mit $\mathring{O}$; Bleihyperoxyd PbO_2 bezeichnet er daher $PbO\mathring{O}$, Silberhyperoxyd $AgO_2 = AgO\mathring{O}$; Uebermangansäure, $Mn_2O_7 = 2(MnO_2) + 3\mathring{O}$; Salpetersäure wäre $NO_4\mathring{O}$; Chromsäure $Cr_2O_3 + 3\mathring{O}$. Nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrungen liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass auch in den Verbindungen noch verschiedenartiger Sauerstoff enthalten seyn kann, dass in manchen Verbindungen der gewöhnliche Sauerstoff, in anderen Verbindungen Ozon-Sauerstoff enthalten sey, oder dass in einigen Verbindungen ein Theil des Sauerstoffs gewöhnlicher $O\beta$ ist, ein anderer als Ozon $O\alpha$ vorhanden sey.

Früher hatte Schönbein, das Ozon für Wasserstoffhyperoxyd nehmend, Salpetersäurehydrat $NO_5 . HO$ als Untersalpetersäure-Ozon $NO_4 + HO_2$ bezeichnet, das Schwefelsäurehydrat als schwefligsaures Ozon $SO_2 + HO_2$. Osann hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass

der Ozon-Sauerstoff ein nur $^3/_4$ so grofses Aequivalenten-Gewicht habe, als der gewöhnliche Sauerstoff, also O = 100, $\mathring{O}$ = 75. Zuerst leitete Osann ozonisirte Luft durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, er erhielt daraus einen gelblichen Niederschlag, der, nach ihm, 94,85 Proc. Blei in 100 Thln. enthält, während im gewöhnlichen Bleioxyd 92,16 Proc. Blei enthalten sind. — Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in überschüssigem Ammoniak scheidet sich beim Hindurchleiten von ozonisirter Luft ein schwarzer Niederschlag ab, der 97,3 Proc. Silber enthalten soll. In diesen beiden Verbindungen müsste danach auf 1 Aeq. Blei (1294) oder 1 Aeq. Silber (1350) nur 75 Ozon seyn. — Beim Glühen von Bleihyperoxyd erhielt Osann von 2,165 Grm. Bleihyperoxyd 0,0635 Grm. Sauerstoff, und berechnet nach diesem mangelhaften Versuch wieder die Aequivalentzahl des beim Glühen entweichenden Sauerstoffs zu 75. Danach wäre also bis jetzt fälschlich angenommen, dass im Bleihyperoxyd 1294 Grm. Blei auf 200 Grm. Sauerstoff enthalten sey; Osann nimmt nur 175 Grm. an. Es wird nicht leicht Jemand, auf Osann's vorliegende Versuche hin die bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Bleihyperoxyds für falsch zu halten.

Schönbein hat das Silberhyperoxyd, welches bei Einwirkung ozonisirter Luft auf metallisches Silber entstanden war, als aus 87 Grm. Silber und 13 Grm. Sauerstoff bestehend gefunden, welche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen Formel AgO_2 (O = 100) übereinstimmt.

Es ist früher erwähnt, dass durch Silber wie durch Jodkalium Ozon von Sauerstoff getrennt und dem Volum nach bestimmt werden kann. Schönbein benutzt weiter die Eigenschaft des Indigos, durch Ozon zerstört zu werden, um die Menge des ozonisirten Sauerstoffs in einer ozonhaltenden Atmosphäre mit einer titrirten Indigolösung dem Gewicht nach zu bestimmen. Gewöhnliche Indigolösung wird mit Wasser so weit verdünnt, dass die Lösung noch undurchsichtig blau erscheint; 100 Grm. dieser Lösung werden mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure versetzt, und bis zum Sieden erwärmt. Der erhitzten Flüssigkeit wird dann eine Lösung, welche $^1/_{100}$ chlorsaures Kali enthält, so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind nun zur Zerstörung von 100 Grm. Indigolösung z. B. 100 Milligrm. chlorsaures Kali, welche 39 Milligrm. Sauerstoff enthalten, verbraucht, so zerstört 1 Milligrm. Sauerstoff hier $^{100}/_{39}$ = 2,564 Grm. Indigolösung. Zu dieser letzteren Menge der Indigolösung setzt man noch so viel Wasser, dass sie auf 10 Grm. verdünnt wird (also hier im Beispiel auf 2,564 Grm. Lösung 10 — 2,564 = 7,436 Grm. Wasser), um eine Lösung zu erhalten, von der 10 Grm. durch 1 Milligrm. Sauerstoff gebleicht wird und dies ist die normale Probeflüssigkeit. Man kann nun einen Theil dieser Flüssigkeit mit 9 Theilen Wasser noch verdünnen, um eine zweite Flüssigkeit zu erhalten, von der 10 Grm. schon durch $^1/_{10}$ Milligrm. Sauerstoff gebleicht werden.

Die titrirte Indigolösung kann nun zur Bestimmung des Ozongehalts in gasförmigem Zustande wie in Flüssigkeiten gebraucht werden. Soll z. B. in einem Ballon, in welchem die Luft mittelst Phosphor ozonisirt ist, das Ozon bestimmt werden, so wird von der Indigolösung in den Ballon gethan, die Luft einige Minuten damit durchgeschüttelt, darauf die Luft mittelst Jodkaliumkleister geprüft, ob sie noch Ozon

enthält, und Indigolösung zugesetzt, bis nach wiederholtem Schütteln zuletzt bei etwas erhöheter Temperatur das mit Jodkaliumkleister bestrichene Papier weifs bleibt. Es ist jetzt alles Ozon zerstört, und je 10 Grm. der verbrauchten Indigolösung entsprechen 1 Milligrm. Ozonsauerstoff.

Es giebt verschiedene Körper, die bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter Einfluss des Lichts die Eigenschaft erlangen, in hohem Grade oxydirend zu wirken; sie beladen sich mit Sauerstoff, ohne ihn aber sogleich selbst chemisch zu binden, sie geben diesen Sauerstoff leicht an andere oxydirbare Körper wieder ab; dieser Sauerstoff verhält sich also wie Ozon, wie erregter Sauerstoff; man kann diese mit solchem Sauerstoff beladene Körper daher als ozonisirt bezeichnen. Schönbein, der diese merkwürdige Eigenschaft einiger Körper entdeckt und untersucht hat, nennt sie »oxygenirte«, welcher Ausdruck, da er synonym ist mit oxydirt, hier nicht passend erscheint, denn es handelt sich hier um Körper, die, selbst nicht oxydirt, den eigenthümlich erregten Sauerstoff leicht auf andere Körper übertragen. Der durch diese Körper erregte Sauerstoff zeigt ganz die Reactionen des Ozons, er bläut Jodkaliumkleister und Guajactinctur, oxydirt Silber, Eisenoxydulsalz, Ferrocyankalium, Schwefelarsen, Schwefelblei, schweflige Säure, er bleicht Pflanzenfarbstoffe, namentlich auch Indigo, kurz, wirkt genau wie Ozon. Die Menge des so ozonisirten Sauerstoffs lässt sich daher auch leicht mit einer titrirten Indigosolution bestimmen.

Auffallend ist es, dass gerade viele selbst leicht oxydirbare Substanzen, wie Terpentinöl, Leinöl u. s. w., diese ozonisirende Wirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff ausüben, wobei sie sich auch nach und nach oxydiren, während man hätte erwarten sollen, dass sie den ozonisirten Sauerstoff selbst schnell binden würden. Auf welche Weise diese Körper dem Sauerstoff die leichte Verbindbarkeit des Ozons ertheilen, warum sie sich nicht selbst damit verbinden, ist durchaus noch unergründet. Wenn man hier die sogenannte katalytische Kraft ins Spiel bringen wollte, so ist dies eben nur ein Name, und sonst nichts; eine Erklärung ist dadurch natürlich nicht gegeben.

Quecksilber zeigt die Eigenschaft, mit etwas Wasser und Luft und mit Indigolösung oder anderen Farbstoffen geschüttelt, diese zu entfärben. Werden z. B. 200 Grm. Quecksilber in einer weifsen Flasche mit 10 Grm. Wasser zusammengebracht, so werden Indigolösung, Abkochungen von Cochenille, von Blauholz, oder Lackmus, oder andere Pflanzenfarbstoffe, damit geschüttelt, namentlich unter Einwirkung des Sonnenlichts gebleicht. Das Quecksilber färbt auch beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, aber nur, wenn es rein ist, nicht wenn es ein leicht oxydirbares Metall wie Zink oder Blei enthält, in diesem Fall entfärbt es dagegen beim Schütteln die an der Luft gebläute Tinctur; diese Harzlösung ist daher, nach Schönbein, ein Reagens auf die Reinheit des Quecksilbers.

Auch Silberpulver, selbst Gold und Platin färben beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, noch leichter thut dies Platinschwamm oder Platinmohr. Frisch bereiteter Platinschwamm auf mit Indigolösung gefärbtes Papier gelegt, bleicht dieses schon. Ob diese Eigenschaft in Zusammenhang steht mit dem bekannten Verhalten des porösen Platins gegen ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, oder von schwefliger Säure und Sauerstoff und gegen brennbare Körper; ob

man vielleicht anzunehmen hätte, dass der Sauerstoff im Platinschwamm die Eigenschaften des Ozons angenommen hat, darüber fehlen alle Versuche. Da Platin und Gold hier Ozon bilden, ohne selbst dadurch oxydirt zu werden, so kann eine kleine Menge dieser Metalle nach und nach jede beliebige Menge Ozon bilden. (Schönbein.)

Auch schweflige Säure bleicht unter Einfluss von Sonnenlicht bei Berührung mit Luft den Indigo; 5 Grm. reine (wasserfreie) schweflige Säure mit 200 Grm. Wasser zusammengebracht, bleichte innerhalb 40 Tagen 600 Grm. einer Indigolösung, die, nach Schönbein's Angabe, 10 Grm. stärkste Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, oder 18 Grm. Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe erfordert haben würde. 100 Grm. einer schwachen wässerigen Lösung von schwefliger Säure konnte in einer lufthaltenden Flasche unter Einfluss von sehr hellem Sonnenlicht schon in 20 Minuten 1 Grm. Indigolösung bleichen. Leinwandstreifen, mit Indigolösung gefärbt, zeigten sich in einem Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, wenn im directen Sonnenlicht, schon in 2 Stunden vollkommen gebleicht, während in einem dunklen Raum während der Zeit sich kaum eine Farbenveränderung zeigte.

Licht, Feuchtigkeit und Gegenwart von Sauerstoff sind hier die Hauptbedingungen, unter welchem das Bleichen des Indigos stattfindet. Aehnlich zerstörend auf Indigo wie schweflige Säure, nur in schwächerem Grade und langsamer, wirkt Schwefelwasserstoffgas, Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoff.

Auch Wasser allein mit Indigolösung und Luft geschüttelt, zerstört unter Einfluss von Licht die Farbe, doch langsam.

Besonders auffallend ist diese bleichende Wirkung bei Gegenwart mancher organischer zum Theil leicht oxydirbarer Körper. Diese absorbiren, wie es scheint, Sauerstoff in grofser Menge, ohne ihn sogleich zu binden, führen ihn aber in Ozon über, und zerstören daher Farbstoffe mit grofser Leichtigkeit. Das Ozonisiren erfolgt hier hauptsächlich unter Einfluss von Sonnenlicht.

Wird eine etwa zu $^1/_4$ mit Terpentinöl gefüllte Flasche unter Einwirkung von Sonnenlicht wiederholt mit Luft geschüttelt, und der Stöpsel der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet, um die Luft zu erneuern, so zeigt sich das Oel bald mit Ozon-Sauerstoff beladen; mit Indigolösung geschüttelt, entfärbt es diese, und natürlich um so mehr, je stärker es ozonisirt war. Der Grad der Ozonisirung hängt hier zum Theil von noch nicht genau erkannten Umständen ab, zum Theil von der Temperatur; bei niedrigerer Temperatur wirkt das Oel stärker oxydirend als bei höherer Temperatur, vielleicht weil im letzten Fall der Ozonsauerstoff sich schneller mit dem Terpentinöl selbst verbindet. Nach längerem Stehen zeigt sich die Bleichkraft des Oels verändert, vielleicht auch, weil der Sauerstoff dann von dem Oel selbst gebunden ist. Die Bleichkraft des ozonisirten Oels lässt sich durch Indigolösung bestimmen; wie Schönbein angiebt, gelang es ihm, ein Terpentinöl zu erhalten, von dem 1 Grm. so viel Indigo bleichte, wie 1,5 Grm. Salpetersäurehydrat von 1,5 specif. Gewicht, oder wie 2 Grm. Chlorkalk.

Das ozonisirte Terpentinöl bleicht wohl schneller in der Wärme; sein absolutes Bleichvermögen ist hier jedoch viel geringer. Alles an der Luft aufbewahrte Terpentinöl scheint sich zu ozonisiren; die Erscheinung, dass die mit solchem Oel in Berührung gebrachten Korke mit

enthält, und Indigolösung zugesetzt, bis nach wiederholtem Schütteln zuletzt bei etwas erhöheter Temperatur das mit Jodkaliumkleister bestrichene Papier weifs bleibt. Es ist jetzt alles Ozon zerstört, und je 10 Grm. der verbrauchten Indigolösung entsprechen 1 Milligrm. Ozonsauerstoff.

Es giebt verschiedene Körper, die bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter Einfluss des Lichts die Eigenschaft erlangen, in hohem Grade oxydirend zu wirken; sie beladen sich mit Sauerstoff, ohne ihn aber sogleich selbst chemisch zu binden, sie geben diesen Sauerstoff leicht an andere oxydirbare Körper wieder ab; dieser Sauerstoff verhält sich also wie Ozon, wie erregter Sauerstoff; man kann diese mit solchem Sauerstoff beladene Körper daher als ozonisirt bezeichnen. Schönbein, der diese merkwürdige Eigenschaft einiger Körper entdeckt und untersucht hat, nennt sie »oxygenirte«, welcher Ausdruck, da er synonym ist mit oxydirt, hier nicht passend erscheint, denn es handelt sich hier um Körper, die, selbst nicht oxydirt, den eigenthümlich erregten Sauerstoff leicht auf andere Körper übertragen. Der durch diese Körper erregte Sauerstoff zeigt ganz die Reactionen des Ozons, er bläut Jodkaliumkleister und Guajactinctur, oxydirt Silber, Eisenoxydulsalz, Ferrocyankalium, Schwefelarsen, Schwefelblei, schweflige Säure, er bleicht Pflanzenfarbstoffe, namentlich auch Indigo, kurz, wirkt genau wie Ozon. Die Menge des so ozonisirten Sauerstoffs lässt sich daher auch leicht mit einer titrirten Indigosolution bestimmen.

Auffallend ist es, dass gerade viele selbst leicht oxydirbare Substanzen, wie Terpentinöl, Leinöl u. s. w., diese ozonisirende Wirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff ausüben, wobei sie sich auch nach und nach oxydiren, während man hätte erwarten sollen, dass sie den ozonisirten Sauerstoff selbst schnell binden würden. Auf welche Weise diese Körper dem Sauerstoff die leichte Verbindbarkeit des Ozons ertheilen, warum sie sich nicht selbst damit verbinden, ist durchaus noch unergründet. Wenn man hier die sogenannte katalytische Kraft ins Spiel bringen wollte, so ist dies eben nur ein Name, und sonst nichts; eine Erklärung ist dadurch natürlich nicht gegeben.

Quecksilber zeigt die Eigenschaft, mit etwas Wasser und Luft und mit Indigolösung oder anderen Farbstoffen geschüttelt, diese zu entfärben. Werden z. B. 200 Grm. Quecksilber in einer weifsen Flasche mit 10 Grm. Wasser zusammengebracht, so werden Indigolösung, Abkochungen von Cochenille, von Blauholz, oder Lackmus, oder andere Pflanzenfarbstoffe, damit geschüttelt, namentlich unter Einwirkung des Sonnenlichts gebleicht. Das Quecksilber färbt auch beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, aber nur, wenn es rein ist, nicht wenn es ein leicht oxydirbares Metall wie Zink oder Blei enthält, in diesem Fall entfärbt es dagegen beim Schütteln die an der Luft gebläute Tinctur; diese Harzlösung ist daher, nach Schönbein, ein Reagens auf die Reinheit des Quecksilbers.

Auch Silberpulver, selbst Gold und Platin färben beim Schütteln mit Luft die Guajactinctur blau, noch leichter thut dies Platinschwamm oder Platinmohr. Frisch bereiteter Platinschwamm auf mit Indigolösung gefärbtes Papier gelegt, bleicht dieses schon. Ob diese Eigenschaft in Zusammenhang steht mit dem bekannten Verhalten des porösen Platins gegen ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff, oder von schwefliger Säure und Sauerstoff und gegen brennbare Körper; ob

man vielleicht anzunehmen hätte, dass der Sauerstoff im Platinschwamm die Eigenschaften des Ozons angenommen hat, darüber fehlen alle Versuche. Da Platin und Gold hier Ozon bilden, ohne selbst dadurch oxydirt zu werden, so kann eine kleine Menge dieser Metalle nach und nach jede beliebige Menge Ozon bilden. (Schönbein.)

Auch schweflige Säure bleicht unter Einfluss von Sonnenlicht bei Berührung mit Luft den Indigo; 5 Grm. reine (wasserfreie) schweflige Säure mit 200 Grm. Wasser zusammengebracht, bleichte innerhalb 40 Tagen 600 Grm. einer Indigolösung, die, nach Schönbein's Angabe, 10 Grm. stärkste Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht, oder 18 Grm. Chlorkalk zur Zerstörung der Farbe erfordert haben würde. 100 Grm. einer schwachen wässerigen Lösung von schwefliger Säure konnte in einer lufthaltenden Flasche unter Einfluss von sehr hellem Sonnenlicht schon in 20 Minuten 1 Grm. Indigolösung bleichen. Leinwandstreifen, mit Indigolösung gefärbt, zeigten sich in einem Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, wenn im directen Sonnenlicht, schon in 2 Stunden vollkommen gebleicht, während in einem dunklen Raum während der Zeit sich kaum eine Farbenveränderung zeigte.

Licht, Feuchtigkeit und Gegenwart von Sauerstoff sind hier die Hauptbedingungen, unter welchem das Bleichen des Indigos stattfindet. Aehnlich zerstörend auf Indigo wie schweflige Säure, nur in schwächerem Grade und langsamer, wirkt Schwefelwasserstoffgas, Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoff.

Auch Wasser allein mit Indigolösung und Luft geschüttelt, zerstört unter Einfluss von Licht die Farbe, doch langsam.

Besonders auffallend ist diese bleichende Wirkung bei Gegenwart mancher organischer zum Theil leicht oxydirbarer Körper. Diese absorbiren, wie es scheint, Sauerstoff in grofser Menge, ohne ihn sogleich zu binden, führen ihn aber in Ozon über, und zerstören daher Farbstoffe mit grofser Leichtigkeit. Das Ozonisiren erfolgt hier hauptsächlich unter Einfluss von Sonnenlicht.

Wird eine etwa zu $1/4$ mit Terpentinöl gefüllte Flasche unter Einwirkung von Sonnenlicht wiederholt mit Luft geschüttelt, und der Stöpsel der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet, um die Luft zu erneuern, so zeigt sich das Oel bald mit Ozon-Sauerstoff beladen; mit Indigolösung geschüttelt, entfärbt es diese, und natürlich um so mehr, je stärker es ozonisirt war. Der Grad der Ozonisirung hängt hier zum Theil von noch nicht genau erkannten Umständen ab, zum Theil von der Temperatur; bei niedrigerer Temperatur wirkt das Oel stärker oxydirend als bei höherer Temperatur, vielleicht weil im letzten Fall der Ozonsauerstoff sich schneller mit dem Terpentinöl selbst verbindet. Nach längerem Stehen zeigt sich die Bleichkraft des Oels verändert, vielleicht auch, weil der Sauerstoff dann von dem Oel selbst gebunden ist. Die Bleichkraft des ozonisirten Oels lässt sich durch Indigolösung bestimmen; wie Schönbein angiebt, gelang es ihm, ein Terpentinöl zu erhalten, von dem 1 Grm. so viel Indigo bleichte, wie 1,5 Grm. Salpetersäurehydrat von 1,5 specif. Gewicht, oder wie 2 Grm. Chlorkalk.

Das ozonisirte Terpentinöl bleicht wohl schneller in der Wärme; sein absolutes Bleichvermögen ist hier jedoch viel geringer. Alles an der Luft aufbewahrte Terpentinöl scheint sich zu ozonisiren; die Erscheinung, dass die mit solchem Oel in Berührung gebrachten Korke mit

der Zeit gebleicht und selbst zerfressen werden, wie wenn sie der Einwirkung von Chlor ausgesetzt gewesen wären, dürfen wir wohl diesem Umstand zuschreiben.

Mit wässeriger Essigsäure und metallischem Silber geschüttelt, bildet das ozonisirte Terpentinöl essigsaures Silberoxyd, mit schwefliger Säure bildet es Schwefelsäure, mit Schwefelblei entsteht schwefelsaures Bleioxyd; schwefelsaures Eisenoxydul oxydirt es zu Oxydsalz, aus Jodkalium scheidet es Jod ab.

Auf den thierischen Organismus soll das ozonisirte Terpentinöl viel heftiger einwirken als gewöhnliches; fünf Tropfen von ozonisirtem Terpentinöl brachten bei Fröschen Starrkrampf hervor, und meistens gingen die Thiere zu Grunde, 20 Tropfen von gewöhnlichem Terpentinöl zeigten keine solche Wirkung (Seitz).

Das Citronenöl zeigt ähnliche ozonisirende Wirkung wie Terpentinöl. Leinöl mit Wasser und Luft unter Einwirkung des Lichts geschüttelt, ozonisirt sich und bleicht auch Indigo, aber in ungleich geringerer Menge als Terpentinöl.

Von den organischen Säuren können namentlich Weinsäure und Citronensäure ein stärkeres Bleichungsvermögen erhalten. 10 Grm. Weinsäure in 100 Grm. Wasser gelöst, konnte, mit Indigolösung und Luft geschüttelt, unter Einwirkung von hellem Sonnenlicht schon in $^1/_2$ Stunde eine merkbare Menge Indigo bleichen. Citronensäure verhält sich ebenso.

Gewöhnlicher Aether zeigt, wenn er einige Monate in einer lufthaltenden Flasche aufbewahrt ist, auch merkliche bleichende und oxydirende Eigenschaften; mit Indigo gefärbte Leinwand bleicht sich in diesem Aetherdampf; auch in wässeriger Lösung mit dem Aether geschüttelt, wird Indigo entfärbt; beim Schütteln des Aethers mit Essigsäure und Silber bildet sich essigsaures Silberoxyd, mit schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich Oxydsalz; reines weifses Eisencyanür wird beim Schütteln mit dem Aether sogleich tiefblau; gelbes Blutlaugensalz wird geröthet, Schwefelblei wird zu schwefelsaurem Bleioxyd; schweflige Säure verwandelt sich schnell in Schwefelsäure.

Nach Schönbein zeigen auch einzelne Pflanzengebilde die Reaction des Ozons, so die Kartoffeln; bringt man auf eine frisch durchschnittene Kartoffel etwas Jodkaliumkleister oder Guajactinctur, so erscheint gleich die Reaction wie von Ozon; besonders stark zeigt sich die Erscheinung an der Innenseite der Kartoffelschale und an den sogenannten Augen. Ist hier aber Ozon selbst vorhanden, oder ein anderer Körper von ähnlicher Reaction, oder haben diese Pflanzentheile die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren?; diese Fragen sind noch zu beantworten.

Es kann nach diesen Erscheinungen nicht bezweifelt werden, dass manche Körper, namentlich Terpentinöl und ähnliche, die Fähigkeit besitzen, den Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, ohne sich augenblicklich damit zu verbinden, ihn aber an andere Körper leicht abgeben zu chemischen Verbindungen; solche Körper verhalten sich dann wie sehr sauerstoffreiche Verbindungen, die den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten und ihn daher leicht an andere Körper übertragen. Möglich, dass hier die Ozonbildung immer der langsamen Oxydation des Oels selbst vorausgeht, wie sie auch, nach Schönbein, der langsamen Verbrennung immer vorhergeht.

In wie weit diese Ozonisirung des Terpentinöls oder die Ozonbildung durch Phosphor für die Technik Erfolge erwarten lässt, darüber ist noch nichts zu sagen; es ist nothwendig, den Gegenstand erst experimentell weiter zu erörtern, ehe hier eine begründete Ansicht sich bilden kann. Wenn von einer bekannten polytechnischen Firma in letzter Zeit neue Bleichmittel ausgeboten sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass es hier auf die Anwendung von ozonisirtem Sauerstoff abgesehen ist; der Gegenstand erscheint jedoch durchaus noch nicht reif für die praktische Benutzung. *Fe.*

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im fünften Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Buff in Giefsen	bezeichnet:	*B.*
Dr. Blum in Braunschweig	»	*Bl.*
Dr. Casselmann in Wiesbaden	»	*Cn.*
Professor Dr. Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. Frerichs in Breslau	»	*Fr.*
Chr. Grimm in Marburg	»	*Gr.*
Professor Dr. A. W. Hofmann in London	»	*H.*
Professor Dr. Knapp in Giefsen	»	*K.*
Professor Dr. H. Kolbe in Marburg	»	*H. K.*
Dr. Limpricht in Göttingen	»	*Lp.*
Dr. Müller in Chemnitz	»	*Ml.*
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	*Th. S.*
Professor Dr. Städeler in Zürich	»	*Str.*
Professor Dr. Strecker in Christiana	»	*Stkr.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Professor Dr. Will in Giefsen	»	*Wl.*
Professor Dr. Zamminer in Giefsen	»	*Z.*

Alphabetisches Register

zum

fünften Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

Seite

M.

Maafs 5
Maceriren 12
Macisöl s. Muskatblüthöl.
Madarin s. Mudarin.
Madhucabutter syn. mit Galambutter.
Madiaöl s. Fette. Bd. III, S. 100.
Madiasäure 13
Mafursäure syn. mit Maleinsäure (s. d.).
Magensaft —
Abnorme Bestandtheile des Magensaftes 16
Magensteine s. Concretionen. Bd. II, S. 347.
Magisterium bismuthi —
Magisterium, grofses und kleines der Alchemisten, s. Alchemie.
Magistral 21
Magistralformel —
Magma —
Magnesia —
Magnesia alba 22
Magnesiahydrat s. Magnesia.
Magnesiasalze 23
Magnesiaseife —
Magnesit 24
Magnesitspath s. Magnesit.
Magnesium 25
Magnesium, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen 26
Magnesiumbromür 27
Magnesiumchlorür 28
Magnesiumcyanür —
Magnesiumfluorür —
Magnesiumjodür —
Magnesiumoxyd, Magnesiumoxydhydrat, s. Magnesia.
Magnesiumsulfhydrat 29
Magnesiumsulfocyanür —
Magnesiumsulfuret —
Magnet —
Magneteisenstein —
Magnetismus 31

Seite

Magnetische Krystallkraft . . 49
Spiralmagnet 50
Allgemeines Gesetz der Wirkung eines Magnets auf den elektrischen Strom . . . —
Wirkungen elektrischer Ströme auf einander (Elektrodynamische Erscheinungen) . . 51
Elektrische Induction; Volta-Induction; Elektrodynamische Vertheilung 53
Magneto-Induction 54
Strom-elektrische Maschine . 56
Inducirte Nebenströme (Extracurrent) 58
Magnetelektrische Maschine . 60
Magnetkies 62
Magnetoelektricität s. Magnetismus und elektrische Induction.
Magnetnadel s. Magnetismus.
Magneto-Induction s. Magnetismus.
Magneto-elektrische Maschine s. Magnetismus.
Magnium syn. mit Magnesium.
Majorancampfer syn. mit Majoranölstearopten, s. Majoranöl.
Majoranöl 65
Majoranölstearopten, Majorancampher, s. Majoranöl.
Maikäferöl 66
Makassaröl —
Makwahbutter syn. mit Galambutter.
Malachit 67
Malakolith —
Malakon —
Malaxiren 68
Maleinsäure —
Maleinsaure Salze 70
Maleinsaures Ammoniak . . —
Saures maleinsaures Ammoniak —
Maleinsaurer Baryt —
Saurer maleinsaurer Baryt . —
Neutrales maleinsaures Bleioxyd —
Maleinsaures Eisenoxyd . . 71
Maleinsaures Kali —

	Seite
Maleinsaurer Kalk	71
Maleinsaures Kupferoxyd	—
Maleinsaure Magnesia	72
Maleinsaures Natron	—
Maleinsaures Natron-Kali	—
Maleinsaures Nickeloxydul	73
Maleinsaures Quecksilberoxydul	—
Maleinsaures Silberoxyd	—
Maleinsaurer Strontian	—
Maleinsaures Zinkoxyd	—
Maloil s. Aepfelöl, Suppl.	
Malergold	—
Malersilber	74
Maltha	75
Malz	—
Malzsyrup, Malzzucker s. Malz.	
Mandelbaumgummi	85
Mandelmilch	—
Mandelöl s. Fette. Bd. III, S. 103.	
Mandelsäure	—
Mandelsaure Salze	87
Mandelsaures Ammoniak	—
Mandelsaurer Baryt	—
Mandelsaures Bleioxyd	—
Mandelsaures Kali	—
Mandelsaures Kupferoxyd	—
Mandelsaures Silberoxyd	—
Mandelsteine	—
Mangan	88
Mangan, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen	89
Manganblende s. Manganglanz.	
Manganbromür	94
Manganchlorid	—
Manganchlorür	95
Ammonium-Kupferchlorür	96
Quecksilber-Manganchlorür	—
Mangancyanid	97
Kalium-Mangancyanid	—
Mangancyanür	—
Kalium-Mangancyanür	—
Manganeisen	—
Manganepidot s. Epidot.	
Manganerze	98
Manganesium syn. mit Mangan.	
Manganfluorid	—
Manganfluorür	—
Manganglanz	—
Manganit s. Braunstein.	
Manganjodid	99
Manganjodür	—
Mangankiesel	—
1) Mangan-Augit	—
2) Drittel-kieselsaures Manganoxydul	—
3) Verschiedene andere Manganoxydul-Silicate	100
Manganoxyd	101
Manganoxydhydrat	102
Manganoxyd-Oxydul	—
Manganoxyd-Oxydulhydrat	103
Manganoxyd-Oxydulsalze	—
Manganoxydsalze	—
Manganoxydul	—
Manganoxydulhydrat	104
Manganoxydulsalze	—
Manganoxysulfuret	105
Mangansäuren	106
Mangansäure	—
Mangansaure Salze	—
Mangansaurer Baryt	—
Mangansaures Kali	—
Mangansaures Natron	107
Uebermangansäure	—
Uebermangansaure Salze	108
Uebermangansaures Ammoniak	—
Uebermangansaurer Baryt	—
Uebermangansaures Bleioxyd	109
Uebermangansaures Kali	—
Uebermangansaurer Kalk etc.	—
Uebermangansaures Lithion	—
Uebermangansaures Silberoxyd	—
Manganschaum	110
Manganspath	—
Mangansulfocyanür	—
Mangansulfuret	—
Mangansuperchlorid	111
Mangansuperfluorid	—
Mangansuperoxyd	112
Mangansuperoxydhydrat	—
Manihotsäure	113
Manilagummi	—
Maniocksäure s. Manihotsäure.	
Maniockstärke s. Cassava.	
Manna	—
1) Röhrenmanna	114
2) Gemeine Manna	—
3) Fette oder dicke Manna	—
Manna metallorum	117
Mannazucker s. Mannit.	
Mannheimer Gold	—
Mannit	118
Darstellung aus Manna	—
Verbindungen des Mannits	119
Mannit-Bleioxyd	120
Ameisensaurer Mannit	—
Mannit-Schwefelsäure	—
Nitromannit	121
Mannit-Schwefelsäure s. Mannit-Verbindungen.	
Mannitrin s. Mannit.	
Marcelin s. Mangankiesel.	
Marekanit s. Obsidian.	
Margaramid	122
Margaran	—
Margarin	—
Verwandlungen des Margarins	123
Margarinsäure	125
Verwandlungen der Margarinsäure	127
Margarinsaure Salze	129
Margarinsaures Aethyloxyd	—
Margarinsaures Ammoniak	—
Saures margarinsaures Ammoniak	—
Margarinsaurer Baryt	—
Margarinsaures Bleioxyd	130

Seite
Margarinsaures Kali . . . 130
Saures margarinsaures Kali —
Margarinsaurer Kalk . . . —
Margarinsaures Lipyloxyd s. Margarin.
Margarinsaures Methyloxyd . 131
Margarinsaures Natron . . —
Margarinsaures Silberoxyd . 132
Margarinschwefelsäure —
Margarit —
Margaron 134
Margaryl 135
Margarylen —
Margaryloxyd —
Margarylsäure syn. mit Margarinsäure.
Margarylwasserstoff syn. mit Margarylen.
Marienbad 136
Marienglas s. Gyps.
Marineleim s. Kitte. Bd. IV, S. 363.
Marinemetall —
Mariotte'sches Gesetz 137
Markasit 138
Markfaserstoff syn. mit Medullin, s. Pflanzenfaser.
Marmalith s. Serpentin.
Marmatit 139
Marmor —
Marsh'scher Apparat s. Arsenik, Entdeckung desselben, im Suppl.
Martit —
Marumcamphor —
Mascagnin —
Masopin 140
Massicot syn. mit Bleioxyd, nicht geschmolzenes, Bd. I, S. 823.
Massoy Camphor und -Oel . . . 141
Masticin —
Mastic-Cäment, s. Bd. II, S. 10, u. Bd. IV, S. 360.
Mastix —
Materia perlata —
Maticin —
Mauersalpeter s. Aphronitrum.
Maulbeerholzsäure 142
Maulbeersteine s. Concretionen, Bd. II, S. 339.
Meccabalsam s. Balsam de Mecca.
Mechloinsäure, Mechlorsäure } s. Mekonin.
Meconin, Meconinharz, Meconinsalpetersäure ff. s. Mekonin, Mekoninharz, Mekoninsalpetersäure etc.
Meconium 143
Meconsäure s. Mekonsäure.
Medullin s. Pflanzenfaser.
Meerrettigöl —
Meersalz s. Kochsalz. Bd. IV, S. 425.
Meerschaum 144
Meerwasser 145
Meerzwiebelbitter 147
Mehl 149
Meiler s. Kohle.
Meïn 152
Mejonit s. Scapolith.
Meische, Meischen. s. Bier. Bd. I, S. 774.
Meisterlauge —
Mekonin 153
Verwandlungen des Mekonins 154
Mekoninharz s. Mekonin.
Mekoninsalpetersäure s. Mekonin.
Mekonsäure 155
Mekonsaure Salze 158
Mekonsaures Ammoniak . . —
Mekonsaurer Baryt —
Mekonsaures Bleioxyd . . . —
Mekonsaures Eisenoxyd . . —
Mekonsaures Kali 159
Mekonsaurer Kalk —
Mekonsaure Magnesia . . —
Mekonsaures Natron . . . —
Mekonsaures Silberoxyd . . —
Melain 160
Melam s. Ammoniumsulfocyanür, Suppl. S. 162.
Melamin 161
Zersetzungen des Melamins.
1) Durch Hitze —
2) Durch Säuren —
3) Durch Kali —
4) Durch Kalium —
Melaminsalze —
Essigsaures Melamin —
Oxalsaures Melamin —
Phosphorsaures Melamin . . —
Salpetersaures Melamin . . . 163
Salpetersaures Silberoxyd-Melamin —
Schwefelsaures Melamin . . . —
Melampyrin —
Melanerz —
Melangallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.
Melangerbsäure s. Gerbsäure, Verwandlung durch Säuren.
Melanglanz 164
Melanisinsäure —
Melanilin s. Anilin, Suppl. S. 268.
Melanit —
Melanocarbimid s. Anilin, Suppl. S. 278.
Melanochin s. Chinin, Suppl.
Melanochroit —
Melanoximid s. Anilin, Suppl. S. 277.
Melansäure I. —
Melansäure II. s. Salicylige Säure, Verwandlungen durch Sauerstoff.
Melaphyr —
Melasinsäure 165
Melasse 166
Melathin s. Therythrin.
Melen I., Melensulphid, s. Ueberschwefelblausäure.
Melen II. —
Melilith syn. mit Gehlenit.
Melilothencampher syn. mit Coumarin.
Melinum syn. mit Kadmium.
Melis 167
Melissenöl —

Seite
Melissin 167
Verwandlungen des Melissins . 168
Melissinsäure s. Melissin.
Mellan —
Rohes Mellan 169
Verwandlungen des Mellans.
1) Durch Erhitzen für sich . 171
2) Beim Erhitzen in trockenem Chlorgas —
3) Durch Salpetersäure . . 172
4) Durch Kalilauge . . . —
Mellanverbindungen —
Mellanammonium —
Mellanbarium —
Mellanblei 173
Mellancalcium —
Mellankalium —
1) Aus Schwefelcyankalium und rohem Mellan —
2) Aus Schwefelcyankalium mit Schwefelcyankupfer . . 174
3) Aus Blutlaugensalz mit Schwefel —
Mellankupfer 176
Mellanmagnesium —
Mellannatrium —
Einfach-Mellanquecksilber . . —
Halb-Mellanquecksilber . . . —
Mellansilber 177
Mellanstrontium —
Mellanwasserstoffsäure . . . —
Mellanwasserstoffsäure s. Mellanverbindungen.
Mellit s. Honigstein.
Mellithsäure 178
Mellithsaure Salze 179
Mellithsaures Ammoniumoxyd —
Mellithsaures Aethyloxyd . . 180
Mellithsaurer Baryt —
Mellithsaures Bleioxyd . . . —
Mellithsaures Kali —
Zweifach mellithsaures Kali mit salpetersaurem Kali . . . —
Mellithsaures Kupferoxyd . . —
Mellithsaures Kupferoxyd-Ammoniak 181
Mellithsaure Magnesia . . . —
Mellithsaures Manganoxydul . —
Mellithsaures Natron —
Mellithsaures Nickeloxyd . . 182
Mellithsaures Silberoxyd . . —
Mellithsaures Silberoxyd-Kali . —
Mellithsaure Thonerde . . . —
Melon syn. mit Mellan.
Melonwasserstoffsäure syn. mit Mellanwasserstoffsäure. —
Menakan, Menakanit, Menak-Eisenstein, Menakerz —
Mendipit 183
Mengit —
Menilith s. Opal.
Menispermin —
Paramenispermin —
Menispermsäure 184

Seite
Mennige s. Bleioxyd-Sesquioxyd.
Menschenfett s. Fette.
Menstruum 184
Mensur —
Menthen 185
Menyanthin 186
Mephitische Luft
Mercaptan s. Aethylsulfhydrat Suppl. —
Mercaptide, Mercaptum s. Aethylsulfidsalze Suppl.
Mercurius —
Mercurius dulcis syn. mit Calomel.
Mercurius cinereus Blackii . . . —
Mercurius cinereus Moscati . . . —
Mercurius cinereus Saunderi . . . —
Mercurius phosphoratus Fuchsii . 187
Mercurius praecipitatus albus . . —
Mercurius praecipitatus ruber . . 191
Mercurius solubilis Hahnemanni . 193
Mercurius violaceus 196
Mercurius vitae —
Mercurius vivus —
Mergel —
Mergelschiefer 197
Mergelstein —
Mergeltuff s. Tuff.
Mesaconsäure —
Mesaconsaure Salze 198
Mesaconsaures Aethyloxyd . . —
Mesaconsaures Ammoniumoxyd —
Mesaconsaure Baryterde . . —
Mesaconsaures Bleioxyd . . . —
Mesaconsaures Kali 199
Mesaconsaures Natron . . . —
Mesaconsaures Silberoxyd . . —
Mesidin s. Nitromesidin.
Mesit —
Mesitäther syn. mit Mesityloxyd.
Mesitaldehyd —
Mesitalkohol syn. mit Aceton.
Mesitchloral 200
Mesiten 201
Mesitic-Alkohol syn. mit Aceton.
Mesitinspath s. Spatheisenstein.
Mesityl —
Mesitylaldehyd syn. mit Mesitaldehyd.
Mesitylchloral syn. mit Mesitchloral.
Mesitylchlorür 202
Mesitylen syn. mit Mesitylol (s. d.).
Mesityljodür —
Mesitylol —
Verwandlungen des Mesitylols 203
Tribrommesitylol —
Trichlormesitylol —
Jodmesitylol —
Nitromesitylol vergl. Art. Mesitaldehyd 204
Binitromesitylol —
Trinitromesitylol —
Mesitylol-Schwefelsäure . . . —
Mesityloxyd —
Mesityloxyd-Platinchlorür . . 205
Platinharz 206
Mesityloxydhydrat syn. mit Aceton.

Seite
Mesityl-Phosphorsäure 206
Mesitylphosphorsaures Natron . —
Mesityl-unterphosphorige Säure . 207
Mesityl-Schwefelsäuren —
Mesityl-schwefelsaurer Kalk . —
Mesityl-doppeltschwefelsaurer Baryt —
Mesityl-doppeltschwefelsaurer Kalk 208
Mesole, Mesolyt s. Mesotyp.
Mesotyp —
Mesoxalsäure 210
Mesoxalsaurer Baryt —
Mesoxalsaures Bleioxyd . . . —
Mesoxalsaurer Kalk —
Mesoxalsaures Silberoxyd . . —
Messing 211
Messingerz 212
Metacetamid s. Propionamid.
Metacetamin syn. mit Propylamin.
Metaceton 213
Metacetonitril s. Propionitril.
Metacetonsäure s. Propionsäure.
Metacetylharnstoff, Aethylharnstoff —
Metacinnamein s. Cinnamein.
Metagallussäure s. Gallussäure, Verwandlung durch Erhitzen.
Metahumussäure s. Humussäure, Bd. III, S. 939.
Metaldehyd s. Aldehyd, Suppl.
Metalepsie s. Substitutionstheorie.
Metalläther 214
Metallbad s. Bad.
Metallbaum —
Metallbutter —
Metalle, Metalloide —
Metalllegirungen s. Legirungen.
Metallmoir s. Moiré métallique. Seite 352.
Metalloide s. Metalle.
Metalloxyde, -säuren, -salze s. Oxyde, Säuren, Salze.
Metallsafran, Spiefsglanzsafran, braunrothes Antimonoxyd . . . 216
Metallvegetation s. Metallbaum.
Metallurgie —
Metallverwandlung s. Alchemie.
Metalyse, von Döbereiner gebraucht für Katalyse.
Metamargarinsäure oder Paramargarinsäure 217
Metamerie s. Isomerie.
Metamekonsäure syn. mit Komensäure s. d.
Metamylen s. Amylen, Suppl.
Metanaphtalin s. Pinusharz.
Metantimonsäure s. Antimonsäure, Suppl.
Metapektinsäure s. Pektinsäure.
Metaphosphorsäuren s. Phosphorsäuren.
Metaschleimsäure s. Schleimsäure.
Metastearinsäure 218
Metastyrol s. Styrol.

Seite
Metasulfammonsäure, Metasulfazilsäure, Metasulfazinsäure, Metasulfazotinsäure s. sulfazinige Säure.
Metaweinsäure s. Weinsäure.
Metaxit 218
Metazinnsäure s. Zinnsäure.
Metelainsäure syn. mit Metoleinsäure.
Metellagsäure syn. mit Rothgallussäure, s. d. unter Gallussäure, Bd. III, S. 256.
Meteoreisen 219
Meteorische Mineralien —
Meteorschleim 224
Meteorstahl —
Meteorstaub 225
Meteorsteine —
Meter 227
Meterythrin syn. mit Telerythrin.
Meth —
Methionsäure —
Methol 228
Metholharz s. Methol.
Metholschwefelsäure 229
Methyl 230
Verbindungen des Methyls . . 232
Phosphormethyle —
Methylzink 233
Methyläther syn. mit Methyloxyd.
Methylal (Formal, Formomethylal) —
Methylalkohol s. Methyloxydhydrat.
Methylamid syn. mit Methylamin.
Methylamin, Methylamid, Methyliak, Methamin 234
Verwandlungen des Methylamins . 236
Verbindungen des Methylamins . 237
Methylamin-Platinchlorid . —
Methylamin-Goldchlorid . . —
Methylamin-Quecksilberchlorid —
Bromwasserstoffsaures Methylamin —
Jodwasserstoffsaures Methylamin —
Schwefelsaures Methylamin . —
Salpetersaures Methylamin . —
Oxalsaures Methylamin . . —
Methyloxamid —
Saures, oxalsaures Methylamin 238
Methyloxaminsäure . . . —
Kohlensaures Methylamin . —
Cyansaures Methylamin . . —
Bimethylharnstoff —
Methyläthylharnstoff . . . 239
Methylam-Platinbasen . . —
Bimethylamin —
Trimethylamin —
Tetramethylammoniumoxydhydrat 240
Methyltriäthylammoniumoxydhydrat —
Methylbiäthylamylammoniumoxydhydrat. 241
Methyläthylamylamin . . . —

Seite
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat 241
Methylamylphenylamin . . 242
Methylanilin ⎫ s. Anilin, Suppl.
Methyläthylanilin ⎭
Methylbromür —
Methylchloral s. Methyloxydhydrat, Verwandlung durch Chlor.
Methylchlorür —
Methylcyanür 244
Methyldithionsäure 245
Methyldithionsaures Ammoniak 247
Methyldithionsaurer Baryt . . —
Methyldithionsaures Bleioxyd, neutrales 248
Methyldithionsaures Kali . . —
Methyldithionsaures Kupferoxyd —
Methyldithionsaures Silberoxyd —
Methyldithionsaures Zinkoxyd —
Substitutionsproducte der Methyldithionsäure —
Chlormethyldithionsäure . . . 249
Chlormethyldithionsaures Ammoniak 250
Chlormethyldithionsaurer Baryt —
Chlormethyldithionsaures Bleioxyd —
Chlormethyldithionsaures Kali —
Chlormethyldithionsaures Natron —
Chlormethyldithionsaures Silberoxyd —
Bichlormethyldithionsäure —
Bichlormethyldithionsaures Ammoniak 251
Bichlormethyldithionsaures Kali —
Bichlormethyldithionsaures Silberoxyd —
Trichlormethyldithionsäure . . . 252
Trichlormethyldithionsaures Ammoniak 253
Trichlormethyldithionsaurer Baryt —
Trichlormethyldithionsaures Bleioxyd —
Trichlormethyldithionsaures Kali —
Trichlormethyldithions. Kupferoxyd —
Trichlormethyldithionsaures Natron —
Trichlormethyldithionsaures Silberoxyd —
Methylen 254
Methylen-Verbindungen, s. Methyl, Methyloxyd, Methyloxydhydrat ff.
Methylenäther syn. mit Methyloxyd Seite 256.
Methylenbihydrat syn. mit Methyloxydhydrat.
Methylenhydrat syn. mit Methyloxyd.
Methylfluorür 255
Methylharnstoff s. Methylamin.
Methyliak syn. mit Methylamin.
Methyljodür —

Seite
Methylkohlensäure s. Methyloxydkohlensäure.
Methylmercaptan syn. mit Methylsulfhydrat s. d.
Methylol syn. mit Methylwasserstoff und Grubengas s. d.
Methyloxaminsäure s. Methylamin.
Methyloxyd 256
Zersetzungen des Methyloxyds . 257
Methyloxyd, carbaminsaures etc. . 258
Methyloxydhydrat —
Verwandlungen des Methyloxydhydrats 264
Methyloxyd-Kali s. Methyloxydhydrat.
Methyloxydkohlensäure 267
Methyloxydphosphorsäure —
Methyloxydschwefelsäure —
Methyloxydschwefelsaure Salze . . 268
Methyloxydschwefelsaure Baryterde —
Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd —
Methyloxydschwefelsaures Kali 269
Methyloxydschwefels. Kalkerde —
Methyloxydsulfokohlensäure . . . —
Methyloxydsulfokohlensaures Kali —
Methyloxydtraubensäure 270
Methyloxydtraubensaure Salze —
Methyloxydtraubensaure Baryterde —
Methyloxydtraubensaures Kali —
Methyloxydweinsäure —
Methyloxydweinsaure Salze . 271
Methyloxydweinsaure Baryterde —
Methyloxydweinsaures Kali . 272
Methyloxysulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyloxyd s. d. unter Kohlensulfidsalze.
Methylphosphor s. Methyl.
Methylrhodanür s. Methylsulfocyanür.
Methylschwefelwasserstoffsäure s. Methylsulfhydrat.
Methylsulfhydrat —
Methylsulfocarbonat syn. mit Kohlensulfid-Methyl, s. d. unter Kohlensulfidsalze.
Methylsulfocyanür 273
Methylsulfurete —
Methylsulfuret —
Methylbisulfuret 274
Methyltrisulfuret 275
Methylunterschwefelsäure s. Methyldithionsäure.
Methylwasserstoff s. Grubengas.
Methylzink s. Methyl.
Metoenanthol s. Oenanthol.
Metoleinsäure s. Hydroleinsäure und Olein.
Metoluidin s. Toluidin.
Miargyrit —
Michaelit s. Opal.
Middletonit s. Harze, fossile. Bd. III, S 827.

Seite
Mikrokosmisches Salz 275
Mikrolith 276
Milch —
Milchglas s. Beinglas und Glas.
Milchmesser s. Galactometer.
Milchquarz s. Quarz.
Milchsäure 281
Alanin 284
Salpetersaures Alanin . . . 285
Salzsaures Alanin —
Schwefelsaures Alanin . . . —
Alanin-Bleioxyd —
Alanin-Kupferoxyd —
Alanin-Silberoxyd —
Alaninsalpetersanres Silberoxyd —
Verwandlungen der Milchsäure . 286
Milchsaure Salze 288
Milchsaures Aethyloxyd . . . —
Milchsaures Ammoniak . . . —
Milchsaurer Baryt 289
Milchsaures Bleioxyd —
Milchsaures Chromoxyd . . . —
Milchsaures Eisenoxyd . . . —
Milchsaures Eisenoxydul . . . —
Milchsaures Kadmiumoxyd . . —
Milchsaures Kali 290
Milchsaurer Kalk —
Milchsaures Kobaltoxydul . . —
Milchsaures Kupferoxyd . . . 291
Milchsaure Magnesia —
Milchsaures Manganoxydul . . —
Milchsaures Nickeloxydul . . —
Milchsaures Quecksilberoxyd . 292
Milchsaures Quecksilberoxydul —
Milchsaures Silberoxyd . . . —
Milchsaurer Strontian —
Milchsaures Uranoxyd . . . —
Milchsaures Wismuthoxyd . . —
Milchsaures Zinkoxyd . . . 293
Milchsaures Zinnoxydul . . . —
Paramilchsaure Salze —
Paramilchsaurer Kalk —
Paramilchsaures Kupferoxyd . —
Paramilchsaure Magnesia . . 294
Paramilchsaures Nickeloxydul . —
Paramilchsaures Zinkoxyd . . —
Milchzucker —
Verwandlungen des Milchzuckers 296
Quantitative Bestimmung d. Milchzuckers 297
Miloschin —
Mimosengummi s. Gummi. Bd. III, S. 735.
Minderer's Geist i. e. Essigsaures Ammoniak.
Mineral 298
Mineralalkali i. e. Natron s. Alkali.
Mineralblau —
Mineralchamäleon s. Mangansäure. S. 106.
Mineralgeist i. e. Kohlensäure.
Mineralgelb s. Chlorblei, sechsfach basisches. Bd. I, S. 817.
Mineralgrün —

Seite
Mineralien, pyrognomische, s. Pyrognomische Mineralien.
Mineral-Indig 299
Mineralkermes syn. mit Antimonkermes.
Mineralpurpur syn. mit Goldpurpur.
Mineralsäuren —
Mineralturpeth 300
Mineralwasser —
Mineralwasser, künstliche . . . 320
Minium, syn. mit Mennige.
Mischungsgewicht s. Atome und Atomgewicht.
Misspickel 348
Mistbad —
Mistelharz s. Viscin.
Mitisgrün s. Grün, Schweinfurter.
Mittelsalze —
Mixtur —
Moder s. Humus.
Möhrenöl 349
Mörser —
Mörtel, a. Luftmörtel —
b. Wasser- oder Hydraulischer Mörtel, Cäment . 351
Mohnöl, s. Fette. Bd. III, S. 99.
Mohnsäure syn. mit Mekonsäure.
Mohr 352
Mohrenkopf —
Moiré métallique —
Molybdän 353
Molybdän, Bestimmung und Trennung desselben von anderen Metallen 354
Molybdänchlorid 355
Molybdänchlorid-Ammonium . —
Molybdänchlorür —
Molybdänchlorür-Ammonium . 356
Molybdänchlorür-Kalium . . . —
Molybdäncyanid, -cyanür, -supercyanid —
Eisen-Molybdäncyanid . . . —
Eisen-Molybdäncyanür . . . —
Eisen-Molybdänsupercyanid . —
Molybdänfluorid —
Molybdänfluorid-Ammonium . 357
Molybdänfluorid-Kalium . . . —
Molybdänfluorid-Natrium . . —
Molybdänfluorür —
Molybdänfluorür-Ammonium . —
Molybdänfluorür-Kalium . . . —
Molybdänfluorür-Natrium . . —
Molybdänglanz —
Molybdänige Säure —
Molybdänjodid —
Molybdänjodür 358
Molybdänkies syn. mit Molybdänglanz.
Molybdänkieselfluorid —
Molybdänkieselfluorür —
Molybdänkieselsuperfluorid . . . —
Molybdänocker —
Molybdänoxychlorid (Molybdänbiacichlorid) —

Seite
Molybdänoxyd 359
Molybdänoxydhydrat s. Molybdänoxyd.
Molybdänoxydsalze 360
Molybdänoxydul —
Molybdänoxydulsalze 361
Molybdänsäure —
Molybdänsaure Salze 363
Molybdänsaures Ammoniumoxyd, neutrales —
Zweifach saures —
Zweifach saures mit dreifach saurem 364
b-Molybdänsaures Ammoniumoxyd —
Molybdänsaures Antimonoxyd . 365
Molybdänsaures Bleioxyd . . —
Molybdänsaures Ceroxydul . . —
Molybdänsaures Chromoxyd . —
Molybdänsaures Eisenoxyd . . —
Molybdänsaures Eisenoxydul . —
Molybdänsaurer Baryt . . . —
b-Molybdänsaurer Baryt . . . 366
Molybdänsaures Kali, neutrales —
Zweifach saures etc 367
b-Molybdänsaures Kali . . . 368
Molybdänsaures Kali mit Fluormolybdänkalium 369
Molybdänsaures Kadmiumoxyd —
Molybdänsaurer Kalk —
Molybdänsaures Kobaltoxyd . —
Molybdänsaures Kupferoxyd . —
Molybdänsaure Magnesia . . —
Molybdänsaures Manganoxydul —
Molybdänsaures Molybdänoxyd —
Zweifach saures —
Molybdänsaures Molybdänoxydul 370
Molybdänsaures Natron . . . —
Molybdänsaures Nickeloxydul . 371
Molybdänsaures Quecksilberoxydul —
Molybdänsaures Silberoxyd . . —
Molybdänsaurer Strontian . . —
Molybdänsaure Thonerde, Thorerde und Yttererde —
Molybdänsaures Uranoxydul . —
Molybdänsaures Uranoxyd . . —
Molybdänsaures Vanadinoxyd . —
Molybdänsaures Wismuthoxyd . —
Molybdänsaures Zinkoxyd . . —
Molybdänsaures Zinnoxyd . . 372
Molybdänsilber s. Tetradymit.
Molybdänsulfid —
Molybdänsulfidsalze —
Molybdänsulfid-Ammonium . . —
Molybdänsulfid-Barium . . . 373
Molybdänsulfid-Blei —
Molybdänsulfid-Calcium . . . —
Molybdänsulfid-Cersulfuret . . —
Molybdänsulfid - Cersesquisulfuret —
Molybdänsulfid-Chrom —
Molybdänsulfid-Eisensulfuret . —

Seite
Molybdänsulfid-Eisensesquisulfuret 373
Molybdänsulfid - Goldsesquisulfuret —
Molybdänsulfid-Kadmium . . —
Molybdänsulfid-Kalium . . . —
Molybdänsulfid-Kalium mit salpetersaurem Kali 374
Molybdänsulfid-Kobalt . . . —
Molybdänsulfid-Kupfer . . . —
Molybdänsulfid-Magnesium . . —
Molybdänsulfid-Mangan . . . —
Molybdänsulfid-Natrium . . . —
Molybdänsulfid-Nickel . . . —
Molybdänsulfid-Platin —
Molybdänsulfid - Quecksilberhalbsulfuret 375
Molybdänsulfid-Quecksilbersulfuret —
Molybdänsulfid-Silber —
Molybdänsulfid-Strontium . . —
Molybdänsulfid - Uran, -Wismuth, -Zink —
Molybdänsulfid-Zinnsulfid . . —
Molybdänsulfid-Zinnbisulfid . . —
Molybdänsulfuret —
Molybdänsuperchlorid —
Molybdänsuperfluorid —
Molybdänsupersulfid 376
Molybdänsupersulfidsalze —
Molybdänsupersulfid-Ammonium —
Molybdänsupersulfid-Barium . —
Molybdänsupersulfid-Calcium . —
Molybdänsupersulfid - Eisensulfuret —
Molybdänsupersulfid - Goldsesquisulfuret —
Molybdänsupersulfid-Kalium . —
Molybdänsupersulfid-Kupfer . . 377
Molybdänsupersulfid-Lithium . —
Molybdänsupersulfid-Magnesium —
Molybdänsupersulfid-Natrium . —
Molybdänsupersulfid - Quecksilberhalbsulfuret —
Molybdänsupersulfid - Strontium —
Molybdänsupersulfid-Silber . . —
Molybdänsupersulfid-Wismuth . —
Molybdänsupersulfid - Zinnsulfuret —
Molybdänsupersulfid - Zinnsulfid —
Momordicin syn. mit Elaterin.
Monardaöl —
Monazit 378
Monazitoid 379
Mondglas s. Glas. Bd. III, S. 553.
Mondstein 380
Monesia —
Monesin —
Monothionsäuren s. Thionsäuren.
Monochloracetylsäure s. Acetylsäure. Supplem. S. 12.
Monradit —
Montanin 381
Montmilch syn. mit Bergmilch.

	Seite
Moorkohle	381
Moortorf	—
Moos, isländisches, s. Flechte, isländische.	
Moosbitter syn. mit Flechtenbitter.	
Moosgallerte, Moosstärke s. Flechtenstärke.	
Morein, Morin s. Gelbholz.	
Morindin	—
Morindon s. Morindin.	
Moringasäure	383
Moringerbsäure. Moritanninsäure	—
Verwandlungen der Moringerbsäure	384
Rufimorinsaures Bleioxyd	388
Rufimorinsaures Kupferoxyd	—
Moringerbsaure Salze	389
Moringerbsaures Bleioxyd	—
Moringerbsaures Chinin	—
Moringerbsaures Eisenoxyd	—
Moringerbsaurer Kalk	390
Morinsäure. Morin	—
Morinsaure Salze	391
Morinsaurer Baryt	392
Morinsaurer Kalk	—
Moroxit	—
Moroxylsäure syn. mit Maulbeerholzsäure.	
Morphetin s. Morphin.	
Morphin	—
Verwandlungen des Morphins	395
Morphinsalze	396
Chlorsaures Morphin	—
Cyanursaures Morphin	397
Essigsaures Morphin	—
Ferocyanwasserstoffsaures Morphin	—
Fluorwasserstoffsaures Morphin	—
Harnsaures Morphin	—
Hippursaures Morphin	—
Jodwasserstoffsaures Morphin	—
Meconsaures Morphin	—
Morphin-Quecksilberchlorid	—
Morphin-Platinchlorid	—
Phosphorsaures Morphin	398
Salpetersaures Morphin	—
Salzsaures Morphin	—
Schwefelblausaures Morphin	—
Schwefelsaures Morphin	—
Ueberchlorsaures Morphin	—
Weinsaures Morphin	—
Mosaisches Gold	—
Mosandrit	399
Moschus	—
Moschus, künstlicher, s. Bernsteinöl.	
Moschussäure s. Moschus, S. 402.	
Moscovade	403
Most	—
Mostgas i. e. Kohlensäure.	
Mucamid s. schleimsaures Aethyloxyd, unter schleimsaure Salze.	
Mucilago	405
Mucin	—
Mucus	406
Mudarin	—
Mudesige Säure	—
Mudesinsäure s. Mudesige Säure.	
Muffel, Muffelofen s. Abtreiben.	
Mullicit s. Vivianit.	
Multiplicator, elektromagnetischer s. Galvanismus.	
Mundleim s. Kitte, Bd. IV, S. 358.	
Murexan	407
Murexid s. purpursaures Ammoniak.	
Murid	408
Murium	—
Muromontit	—
Muskatblüthbalsam	—
Muskatblüthcamphor s. Muskatblüthöl.	
Muskatblüthöl	—
Muskatbutter s. Fette. Bd. III, S. 107.	
Muskatnussbalsam syn. mit Muskatbutter.	
Muskatnussöl	409
Muschelkalk	—
Muschelgold s. Malergold.	
Muschelsilber s. Malersilber.	
Musivgold	—
Musivsilber	—
Mutterharz syn. mit Galbanum.	
Mutterkorn	410
Mutterkornöl	411
Mutterkrautöl	412
Mutterlauge	—
Mycoderma s. Essigfabrikation. Bd. II, S. 1008.	
Myelocon syn. mit Cerebrot.	
Mykomelinsäure	—
Myricawachs, Myricatalg	413
Myricin, Kerin	—
Verseifung des Myricin	414
Myricinsäure	416
Myriospermin	—
Myriospermsäure	417
Myristearin syn. mit Myristinsäure.	
Myristicin	418
Myristin	—
Myristinsäure	—
Myristinsaure Salze	419
Myristinsaures Aethyloxyd	—
Myristinsaurer Baryt	—
Myristinsaures Bleioxyd	—
Myristinsaures Kali	—
Myristinsaures Kupferoxyd	420
Myristinsaures Silberoxyd	—
Myrolinsäure syn. mit Myronsäure.	
Myronsäure	—
Myronsaure Salze	—
Myronsaures Kali	—
Myrosyn	421
Myroxanth	—
Myroxocarpin	422
Myroxoin	—
Myroxylin	—
Myroxylinsäure	—
Myroxylsäure	423

Seite
Myrrhe 423
Myrrhenharz }
Myrrhenöl } s. Myrrhe.
Myrrhin }
Myrrhinsäure }
Myrrhoid 426
Myrrhoidin s. Myrrhoid.
Myrrhol s. Myrrhe.

N.

Nachtschattensäure 427
Nadeleisenerz —
Nadelerz —
Näpfchenkobalt i. e. Arsenik.
Nagelfluhe 428
Nancysäure —
Naphaöl syn. mit Neroliöl.
Naphduen 429
Naphta —
Naphtadil s. Harze, Fossile.
Naphtalamid syn. mit Phtalamid (s. d. Art.).
Naphtalan —
Naphtalas —
Naphtalasoxyd —
Naphtalen syn. mit Naphtalin.
Naphtalidam syn. mit Naphtylamin.
Naphtalidam-Carbamid —
Naphtalid —
Naphtalidin syn. mit Naphtylamin.
Naphtalin —
Verwandlungen des Naphtalins 432
Verwandlungen des Naphtylwasserstoffs:
1) Durch Chlor 433
2) Durch Brom 435
3) Naphtalin und Chlorschwefel 436
4) Naphtalin und Jod . . —
5) Naphtalin und Cyangas —
6) Naphtalin und Salpetersäure —
7) Naphtalin und Schwefelsäure 438
8) Naphtalin mit doppeltchromsaurem Kali . 441
9) Naphtalin mit Fett . . —
Naphtalinchlorid s. Naphtylchlorüre
Naphtalinsäure syn. mit Phtalsäure. (s. d. Art.).
Naphtalinschwefelsäure oder Naphtalinunterschwefelsäure 442
Naphtalol —
Naphtameïn —
Naphtan —
Naphtas —
Naphtein s. Braunkohlencampher.
Naphten s. Naphta.
Naphtessaren —
Naphtessäure —
Naphtidin —
Naphtidin-Salze. 443
Chlorwasserstoff-Naphtidin . —

Seite
Schwefelsaures Naphtidin . . 443
Oxalsaures Naphtidin 444
Phosphorsaures Naphtidin . . —
Weinsaures Naphtidin . . . —
Naphtinschwefelsäure oder Naphtinunterschwefelsäure —
Naphtionsäure —
Naphtionsaure Salze 445
Naphtionsaures Ammoniak . . —
Naphtionsaurer Baryt —
Naphtionsaures Bleioxyd . . 446
Naphtionsaures Kali —
Naphtionsaurer Kalk —
Naphtionsaure Magnesia . . . —
Naphtionsaures Natron . . . 447
Naphtionsaures Silberoxyd . . —
Naphtionsaures Silberoxyd-Ammoniak —
Naphtionsaures Zinkoxyd . . —
Naphtol s. Naphta.
Naphtoleinsäure 448
Naphtum —
Naphtyl —
Naphtylamin —
Zersetzungen des Naphtylamins 449
1) Durch Sauerstoff. . . —
2) Durch Kohlensulfid . . 451
Salze des Naphtylamins . . . —
Chlorwasserstoffsaures Naphtylamin —
Chlorplatin - Chlorwasserstoff-Naphtylamin —
Chlorquecksilber-Chlorwasserstoff-Naphtylamin 452
Oxalsaures Naphtylamin . . . —
Phosphorsaures Naphtylamin . 453
Pyrophosphorsaures Naphtylamin —
Salpetersaures Naphtylamin . —
Schwefelsaures Naphtylamin . —
Naphtylbromüre —
a) Naphtylbromür 454
b) Bromnaphtylbromür . . . —
c) Bibromnaphtylbromür . . 455
d) Tribromnaphtylbromür - Bibromwasserstoff —
e) Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff —
f) Tribromnaphtylbromür . . 456
g) Quadribromnaphtylbromür-Bibromwasserstoff . . . —
Verwandlungen der Naphtylbromüre:
1) Durch Chlor —
2) Durch Salpetersäure . 457
3) Durch Schwefelsäure . —
Naphtylchlorüre —
a) Naphtylchlorür - Chlorwasserstoff 459
b) Naphtylchlorür 460
c) Chlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff —
d) Chlornaphtylchlorür . . . 462
1) Chlornaphtylchlorür C. 463

Seite
2) Chlornaphtylchlorür F . 463
3) Chlornaphtylchlorür X 464
4) Chlornaphtylchlorür A . —
5) Chlornaphtylchlorür AD —
6) Chlornaphtylchlorür E . —
7) Chlornaphtylchlorür G . —
e) Bichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff 465
f) Bichlornaphtylchlorür-Chlorwasserstoff —
g) Bichlornaphtylchlorür . . —
1) Bichlornaphtylchlorür A —
2) Bichlornaphtylchlorür AC 466
3) Bichlornaphtylchlorür G —
4) Bichlornaphtylchlorür C —
5) Bichlornaphtylchlorür D —
6) Bichlornaphtylchlorür AD 467
7) Bichlornaphtylchlorür AE —
h) Trichlornaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff —
i) Trichlornaphtylchlorür . . 468
1) Trichlornaphtylchlorür A —
2) Trichlornaphtylchlorür K —
3) Trichlornaphtylchlorür B 469
4) Trichlornaphtylchlorür E —
k) Quintichlornaphtylchlorür . —
l) Perchlornaphtylchlorür . . —
Verwandlungen der Naphtylchlorüre:
1) Durch Brom 470
a) Bromonaphtylchlorür - Bichlorwasserstoff —
b) Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff 471
c) Chlorbromnaphtylchlorür . —
d) Bichlorbromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff . . . —
e) Bichlorobromnaphtylchlorür 472
f) Chlorbibromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff . . . —
g) Chlorobibromnaphtylchlorür —
h) Tribromnaphtylchlorür - Bibromwasserstoff 473
i) Trichlorobromnaphtylbromür - Bichlorwasserstoff . —
k) Trichlorobromnaphtylbromür 474
2) Durch Salpetersäure . 475
a) Oxychloronaphtalenos . . —
b) Oxychlornaphtalos 476
c) Chlornaphtisinsäure . . . —
Chlornaphtisinsaures Ammoniak 477
Chlornaphtisinsaurer Baryt —
Chlornaphtisinsaures Bleioxyd —
Chlornaphtisinsaures Kali . —
d) Bichlorbinitronaphtylchlorür —
e) Oxychlornaphtalis 478
f) Chloroxenaphtalesinsäure . —
3) Durch Schwefelsäure . 479
4) Durch Schwefelammonium
Naphtyldithionsäuren —
a) Naphtyldithionsäure . . . 480

Seite
Verwandlungen der Naphtyldithionsäure . . . 481
Naphtyldithionsaure Salze 482
Naphtyldithionsaures Ammoniak —
Naphtyldithionsaurer Baryt —
Naphtyldithionsaures Bleioxyd —
Naphtyldithionsaures Kali —
Naphtyldithionsaures Silberoxyd —
b) Thionaphtalinsäure . . . 483
Thionaphtalinsaure Salze . —
Thionaphtalinsaurer Baryt 484
Thionaphtalinsaures Bleioxyd —
Thionaphtalinsaures Ammoniak —
Thionaphtalinsaures Kali . —
Thionaphtalinsaures Natron —
c) Bromnaphtyldithionsäure . —
Bromnaphtyldithionsaurer Baryt —
Bromnaphtyldithionsaures Kali 485
d) Bibromnaphtyldithionsäure . —
Bibromnaphtyldithionsaurer Baryt —
Bibromnaphtyldithionsaures Kali —
e) Chlornaphtyldithionsäure . —
Chlornaphtyldithionsaures Ammoniak 486
Chlornaphtyldithionsaurer Baryt —
Chlornaphtyldithionsaures Kali —
f) Bichlornaphtyldithionsäure . —
Bichlornaphtyldithionsaurer Baryt —
Bichlornaphtyldithionsaures Kali 487
Bichlornaphtyldithionsaures Silberoxyd —
g) Trichlornaphtyldithionsäure —
Trichlornaphtyldithionsaures Ammoniak —
Trichlornaphtyldithionsaurer Baryt —
Trichlornaphtyldithionsaures Kali —
Trichlornaphtyldithionsaures Kupferoxyd-Ammoniak 488
h) Quadrichlornaphtyldithionsäure —
i) Nitronaphtyldithionsäure . —
Naphtylnitrüre 489
a) Naphtylnitrür —
b) Nitronaphtylnitrür 491
c) Binitronaphtylnitrür . . . 492
d) Nitronaphtylnitrür mit Binitronaphtylnitrür 493
Verwandlungen der Naphtylnitrüre 494

Seite
1) Durch Chlor 494
2) Durch Schwefelsäure . —
3) Durch schwefligsaures Ammoniak —
Thionaphtamsäure —
Thionaphtamsaures Ammoniak 496
Thionaphtamsaurer Baryt . —
Thionaphtamsaures Bleioxyd —
Thionaphtamsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd —
Thionaphtamsaures Kali . 497
Thionaphtamsaures Natron —
4) Durch Schwefelammonium —
5) Durch weingeistige Kalilösung —
6) Durch Baryt oder Kalk 498
Naphtyloxyd —
Naphtylwasserstoff —
Narcein —
Narcitin 499
Narcogenin —
Narcotein 500
Narcotin —
Essigsaures Narcotin 502
Salzsaures Narcotin —
Salzsaures Narcotin-Platinchlorid —
Schwefelsaures Narcotin . . . —
Narcotinsäure —
Narcotische Stoffe 503
Nasenschleim —
Nasenstein —
Natrium —
Natrium, Bestimmung etc 505
Natriumamalgam s. Amalgame.
Natriumamid 508
Natriumbromür —
Natriumchlorür —
Natriumcyanür 510
Natriumeisencyanid, Natriumeisencyanür s. Ferrid- u. Ferrocyannatrium.
Natriumfluorür 512
Natriumjodür —
Natriumlegirungen 514
Natriumoxyd, Natriumoxydhydrat s. d. Art. Natron.
Natriumsuboxyd 515
Natriumsulfhydrat —
Natriumsulfocyanür 516
Natriumsulfuret 517
Natriumsuperoxyd 518
Natriumtelluriet 519
Natrocalcit s. Gay-Lüssit.
Natrolith —
Natron —
Natronalaun s. Alaun.
Natronhydrat s. d. Art. Natron.
Natronlauge s. d. Art. Natron.
Natronsalpeter s. Salpetersaures Natron.

Seite
Natronsalze 523
Natronseife s. Seife.
Natronspodumen 524
Natronweinstein s. Weinsaures Natron-Kali.
Neapelgelb —
Nectar 525
Nelkencamphor s. d. Art. Eugenin.
Nelkenöl —
Nelkensäure s. d. Art. Nelkenöl.
Nemalit 527
Neolith —
Neossin 530
Nephelin s. Eläolith.
Nephrit —
Neroliöl 532
Neublau oder Waschblau 533
Neugelb —
Neugrün —
Neumann's Gebläse s. Löthrohrgebläse.
Neurolein —
Neurolith —
Neusilber 534
Neutralisiren 537
Neutralsalze s. d. Art. Salze.
Niceïnsäure, Nicensäure 538
Chloroniceïnsäure, Chloronicensäure —
Chloroniceïnsaures Aethyloxyd 539
Chloroniceïnsaures Ammoniak —
Chloroniceïnsaurer Baryt . . —
Chloroniceïnsaures Silberoxyd —
Verwandlungen der Chloroniceïnsäure —
1) Chloroniceïnsäure und Salpetersäure . . . 540
2) Chloroniceïnsäure und Baryt oder Kalk . . —
a) Chloronicen —
Chlornicin 541
Chlorwasserstoffsaures Chloronicin 542
Essigsaures Chloronicin . . . —
b) Paranicen —
Paranicin 543
Chlorwasserstoffsaures Paranicin —
Chlorwasserstoffsaures Paranicin-Platinchlorid —
Nichtmetalle i. e. Metalloide.
Nicin —
Nickel —
Nickel; Bestimmung etc. 548
Nickelamalgam s. Amalgame.
Nickelantimon 553
Nickelantimonglanz —
Nickelarsen 554
Nickelarsenglanz —
Nickelblüthe 555
Nickelbromür —
Nickelbromür-Ammoniak . . —
Nickelchlorür 556
Nickelchlorür-Ammoniak . . —

Seite
Nickelchlorür-Ammoniak mit salpetersaurem Nickeloxydulammoniak 556
Nickelchlorür-Chlorammonium 557
Nickelcyanür —
Ammoniumnickelcyanür . . . —
Bariumnickelcyanür —
Kaliumnickelcyanür 558
Calciumnickelcyanür —
Natriumnickelcyanür —
Nickelerze —
Nickelfluorür 559
Kiesel-Nickelfluorür —
Nickelglanz s. Nickelarsenglanz.
Nickeljodür —
Nickelkies s. Kupfernickel.
Nickelkobalt s. Legirungen.
Nickelkupfer } s. Legirungen u.
Nickellegirungen } Neusilber
Nickelmulm s. Nickeloker u. Nickelschwärze.
Nickelocker 560
Nickeloxyd —
Nickeloxydul 561
Nickeloxydulhydrat —
Nickelsalze; Nickeloxydulsalze . . 562
Nickelschwärze 564
Nickelspeise syn. mit Kobaltspeise (s. d. Art.).
Nickelspiefsglanzerz s. Nickelantimonglanz.
Nickelsulfocyanür 565
Nickelsulfurete —
a) Nickelsubsulfuret; Halb-Schwefelnickel —
b) Nickelsulfuret, Einfach-Schwefelnickel . . . —
c) Nickelpersulfuret, Zweifach-Schwefelnickel 566
Nickelsuperoxyd —
Nickelsuperoxydhydrat —
Nickelwismuthglanz —
Nicotianin 567
Nicotin 568
Nicotinplatinchlorid 570
Nicotinplatinchlorür —
Nicotinquecksilberchlorid . . —
Nicotinquecksilberchlorid mit Quecksilbercyanid 571
Nicotinquecksilberjodid . . . —
Chlorwasserstoffsaures Nicotin —
Essigsaures Nicotin —
Oxalsaures Nicotin —
Phosphorsaures Nicotin . . . —
Schwefelsaures Nicotin . . . —
Weinsaures Nicotin —
Niederschlag s. Fällung.
Niederschlagsarbeit —
Niello; Niellen —
Nierensteine s. Art. Concretionen.
Nigellin 572
Nigrin 573
Nigrinsäure —
Nihilum album 574

Seite
Ninaphtas, Ninaphtes 574
Niobium —
Verbindungen des Niobiums . 575
Nitracrol s. Choloidinsäure Suppl.
Nitran 578
Nitranide s. d. Art. Nitran.
Nitranidin syn. mit Xyloidin.
Nitricum —
Nitrile, Nitryle —
Nitrobenzid s. Benzol.
Nitrobenzinsäure s. Benzoësäure.
Nitrobenzol, -phenylsäure, salicylsäure etc. 579
Nitrochloroniceïnsäure 580
Nitrochloronicen —
Nitroferrocyanide. Nitroprusside . —
Nitroferrocyanammonium . . 584
Nitroferrocyanbaryum —
Nitroferrocyaneisen —
Nitroferrocyankalium 585
Basisches Nitroferrocyankalium —
Nitroferrocyancalcium . . . 586
Nitroferrocyankupfer —
Nitroferrocyannatrium . . . —
Nitroferrocyansilber 587
Nitroferrocyanwasserstoff . . —
Nitroferrocyanzink —
Nitrogenium i. e. Stickstoff.
Nitrolin —
Nitromarinsäure s. Pimarsäure.
Nitromesidin —
Chlorwasserstoffsaures Nitromesidin 588
Phosphorsaures Nitromesidin . —
Salpetersaures Nitromesidin . 589
Schwefelsaures Nitromesidin . —
Nitronaphtal —
Nitronaphtalas, Nitronaphtales . . —
Nitronaphtaleïnsäure —
Nitronaphtalen —
Nitronaphtalesinsäure —
Nitronaphtalinsäure syn. mit Nitrophtalsäure.
Nitronaphtyldithionsäure —
Nitroparanicen —
Nitrophenessäure, -phenissäure etc. s. unter Phenylsäure.
Nitrophloretin, -phloretinsäure s. Phlorizin u. Phloretin.
Nitrophtalsäure s. Phtalsäure.
Nitroprusside s. Nitroferrocyanide.
Nitrosalicid s. Salicylige Säure.
Nitroschwefelsäure s. Schweflige Säure.
Nitrosulfnaphtesinsäure 590
Nitrum i. e. Salpeter.
Nitrum antimoniatum —
Nitrum cubicum, s. d. Art. Salpetersaures Natron.
Nitrum fixum —
Nitrum tabulatum —
Nomenclatur, chemische —
Namen der Elemente 591

Seite

Namen der anorganischen Verbindungen 596
I. Verbindungen erster Ordnung —
II. Namen der Verbindungen zweiter Ordnung . 602
Namen der organischen Verbindungen 606
I. Zusammengesetzte Radicale 607
II. Theorie der Kerne . . 617
III. Einige besondere Gattungsnamen 620
Amide —
Nitrile 621
Anilide —
Camphene —
Chromogene —
Nontronit —
Norit 622
Norium —
Nosean 623
Nucin —
Nuclein —
Nussöl s. Bd. III. S. 94.
Nuttalit —

O.

Obergährung s. Gährung.
Oberhefe s. Hefe und Gährung.
Obsidian 624
Obstäther 626
Obstessig —
Obstwein s. Most u. Wein.
Obstzucker s. Fruchtzucker u. Traubenzucker.
Ocher 627
Ochran, syn. mit Bol.
Ochroit —
Ochroiterde s. Ceriumoxyd Bd. II. S. 115.
Ocoteaöl, Ocoteacamphor, syn. mit Lorbeeröl-Camphor.
Ocubawachs —
Octoedrit s. Anatas.
Odmyl 628
Schwefelodmyl —
Verbindungen des Schwefelodmyls:
1) Mit Quecksilberchlorid —
2) Mit Platinchlorid . . 629
Odorin s. Thieröl.
Oefen —
1) Tragbare Oefen 630
2) Feststehende Oefen . . . 634
Oel des ölbildenden Gases s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV. S. 553.
Oelbad s. Bad.
Oelbildendes Gas s. Kohlenwasserstoffe Bd. IV. S. 545.
Oelcamphor 637
Oele —
Oelfirniss s. Firniss.
Oelfett i. e. Olein.
Oelgas s. Gasbeleuchtung Bd. III. S. 357.
Oelgas-Camphor 649
Oelsäure —
Verwandlungen der Oelsäure . 650
Oelsaure Salze 652
Oelsaures Aethyloxyd . . . —
Oelsaures Ammoniak —
Oelsaurer Baryt —
Oelsaures Bleioxyd —
Oelsaures Kali —
Oelsaures Lipyloxyd —
Oelsaures Natron —
Oelsaures Silberoxyd . . . 654
Oelschwefelsäure s. Oleinschwefelsäure.
Oelseife s. Seife.
Oelstoff s. Elain.
Oelsüfs, Oelzucker, syn. mit Glycerin s. d.
Oenanthäther s. Oenanthyligsaures Aethyloxyd.
Oenanthal —
Verbindungen des Oenanthals.
Zersetzungen des Oenanthals:
1) Durch Sauerstoff . . 656
2) Durch salpetersaures Silberoxyd —
3) Durch Salpetersäure . —
4) Durch Chromsäure . . 657
5) Durch Chlor —
6) Durch Salzsäure . . . —
7) Durch Kali —
8) Durch kaustischen Baryt 658
Oenanthalammoniak s. unter Oenanthal, Verbindungen.
Oenanthaldehyd syn. mit Oenanthal.
Oenanthalhydrat s. Oenanthal S. 655.
Oenanthin —
Oenanthinharz 659
Oenanthol syn. mit Oenanthal.
Oenanthoxyd syn. mit Oenanthyloxyd.
Oenanthsäure von Liebig u. Pelouze syn. mit önanthylige Säure.
Oenanthsäure von Tilley syn. mit Oenanthylsäure.
Oenanthyl —
Oenanthylaldehyd syn. mit Oenanthal.
Oenanthylalkohol 660
Oenanthylige Säure —
Oenanthyligsaure Salze 662
Oenanthyligsaures Aethyloxyd —
Oenanthyligsaures Bleioxyd . 663
Oenanthyligsaures Kali . . . —
Oenanthyligsaures Kupferoxyd —
Oenanthyligsaures Natron . . 664
Oenanthyligsaures Silberoxyd . —
Oenanthyloxyd s. Oenanthal S. 658.
Oenanthyloxydhydrat syn. mit Oenanthal (s. d.).

	Seite
Oenanthylsäure	664
Zersetzungen der Oenanthylsäure:	
1) Durch Phosphorchlorid	666
2) Durch Elektrolyse	—
Oenanthylsaure Salze	—
Oenanthylsaures Aethyloxyd	—
Oenanthylsaures Ammoniak	667
Oenanthylsaurer Baryt	—
Oenanthylsaures Bleioxyd	—
Oenanthylsaures Kali	—
Oenanthylsaures Kupferoxyd	—
Oenanthylsaures Silberoxyd	—
Oenanthylwasserstoff [I.]	—
Oenanthylwasserstoff [II.]	—
Oenol von Berzelius syn. mit Mesitylen und Mesitylol.	
Oenometer	—
Oenyl u. Verbindungen s. Mesityl u. Verbindungen.	
Oerstedit	668
Ofenbruch	669
Offa	—
Oisanit	—
Okenit	—
Olanin s. Thieröl.	
Oleen	670
Olein	671
Oleinschwefelsäure	672
Oleinsäure syn. mit Oelsäure.	
Oleon	—
Oleophosphorsäure	—
Oleum jecoris Aselli i. e. Leberthran.	
Oleylsäure syn. mit Oelsäure.	
Olibanumöl	673
Olidinsäure s. Oelsäure.	
Oligoklas	—
Oligonspath	685
Olinsäure syn. mit Oelsäure.	
Olivenerz	—
Olivenkupfer	—
Olivenit s. Olivenerz.	
Olivenmalachit	686
Olivenöl s. Fette Bd. III. S. 112.	
Olivenquarz.	
Olivil	—
Olivin [I.]	—
Magnesia-Olivin	687
Eisen-Magnesia-Olivin	—
Kalk-Magnesia-Olivin	688
Eisen-Olivin	—
Eisen-Mangan-Olivin	689
Olivin [II.]	696
Olivirutin	—
Olivit	—
Omichmyloxyd	697
Chloromichmylsäure	698
Nitrochloromichmyl	—
Chloromichmyl	699
Chloromichmylharz	—
Omphazit	—
Onkosin	—
Ononid	700
Ononin	700
Onyx	701
Oolith	—
Oonin s. Albumin.	
Oosit	—
Opal	—
Opaleisenstein	702
Opalin-Allophan	—
Opaljaspis s. Opaleisenstein u. Opal.	
Operment s. Auripigment.	
Opermentküpe s. Indigküpe.	
Ophit s. Serpentin.	
Opiammon	—
Teropiammon	704
Opian syn. mit Narcotin.	
Opianin	—
Salzsaures Opianin-Platinchlorid	705
Salzsaures Opianin-Quecksilberchlorid	—
Opiansäure	—
Verwandlungen der Opiansäure:	
1) Durch Wärme	707
2) Durch Chlor	—
3) Durch schweflige Säure	—
4) Durch Schwefelwasserstoffgas	—
5) Durch Bleihyperoxyd u. Schwefelsäure	708
Saures hemipinsaures Aethyloxyd	709
Hemipinsaures Kali	—
Neutrales hemipinsaures Kali	—
Hemipinsaures Silberoxyd	—
Opiansaure Salze	—
Opiansaures Aethyloxyd	—
Opiansaures Ammoniak	710
Opiansaurer Baryt	—
Opiansaures Bleioxyd	—
Opiansaures Silberoxyd	—
Opianschweflige Säure	—
Opianschwefligsaure Salze	711
Opianschwefligsaurer Baryt	—
Opianschwefligsaures Bleioxyd	—
Opianyl	—
Opianylwasserstoff	712
Opium	—
a) Türkisches Opium	713
b) Aegyptisches Opium	714
c) Persisches Opium	—
d) Ostindisches Opium	—
Opiumfett	722
Opiumharz	—
Opiumsäure syn. mit Meconsäure.	
Opobalsam s. Balsam de Mecca.	
Opodeldok	723
Opopanax	724
Orangenöl syn. mit Apfelsinenöl s. d. Suppl.	
Orangit	—
Orceïn	725
Orcin [I.]	728
Verwandlungen des Orcins:	
1) Durch Sauerstoff	732

Seite
2) Durch Salpetersäure . 732
3) Durch Chlor —
4) Durch Brom 733
5) Durch unterchlorigsauren Kalk —
6) Durch Chromsäure . . —
7) Durch Kali oder Natron —
8) Durch Ammoniak . . —
9) Durch salpetersaures Silberoxyd —
10) Durch Chlorgold . . —
Orcin [II.] —
Orcinzucker 735
Orellin s Orlean.
Oreoselon —
Organische Chemie —
Organische Analyse s. Analyse Suppl. 738
Origanumöl —
Orlean 739
Orleangelb 743
Orleanroth —
Orseille —
Orseilleroth s. Orcein.
Orsellesinsäure ist syn. mit Orsellinsäure.
Orsellinsäure 749
Orsellsäuren —
Alpha-Orsellsäure —
Alpha-orsellsaurer Baryt . . 751
Orsellinsäure —
Alpha-Orsellinsäure —
Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd 752
Alpha-Orsellinsaurer Baryt . —
Beta-Orsellsäure —
Beta-Orsellsaurer Baryt . . 753
Beta Orsellinsäure —
Orthit —
Orthoklas 757
Orthrin —
Oryctochemie —
Osman-Osmiumsäure —
Osman-Osmiumsaure Salze . . . 758
Osman-osmiumsaures Ammoniak —
Osman-osmiumsaurer Baryt . —
Osman-osmiumsaures Bleioxyd —
Osman-osmiumsaures Kali . . —
Osman-osmiumsaures Natron . 759
Osman-osmiumsaures Quecksilberoxyd —
Osman-osmiumsaures Quecksilberoxydul —
Osman-osmiumsaures Silberoxyd —
Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak —
Osmazom —
Osmelith 760
Osmige Säure s. Osmiumsäuren.
Osmium —
Osmium; Bestimmung etc. . . . 762
Osmiumamalgam s. Osmium-Legirungen.
Osmiumbioxyd s. Osmiumoxyde.

Seite
Osmiumchloride 766
Osmiumchlorür —
Einfach-Chlorosmium . . . —
Osmiumchlorür-Doppelsalze . —
Osmiumsesquichlorid 767
Osmiumsesquichlorür —
Osmiumsesquichlorid-Doppelsalze —
Osmiumchlorid —
Zweifach-Chlorosmium . . . —
Osmiumchlorid-Doppelsalze . 768
Osmiumtrichlorid —
Dreifach-Chlorosmium . . . —
Osmium-Iridium 769
Osmium-Legirungen —
Osmiumoxyde —
Osmiumoxydul —
Osmiumoxydulhydrat 770
Osmiumsesquioxyd —
Osmiumsesquioxydul —
Osmiumsesquioxyd-Ammoniak —
Osmiumoxyd —
Osmiumoxyd, blaues 771
Osmiumoxydhydrat —
Osmiumoxydul und Osmiumoxydulhydrat s. Osmiumoxyde.
Osmiumsalmiak s. Osmiumchlorid-Doppelsalze unter Osmiumchloride.
Osmiumsäuren —
Osmige Säuren —
Osmigsaure Salze —
Osmigsaures Kali —
Osmiumsäure 772
Osmiumsaure Salze 774
Osmiumsaures Ammoniak . . —
Osmiumsaures Kali —
Osmiumsaurer Kalk —
Osmiumsalze —
Osmiumsesquichlorid s. Osmiumchloride
Osmiumsesquioxyd } s. Osmiumoxyde.
Osmiumsesquioxydul }
Osmiumsulfurete 775
Osmiumtrichlorid s. Osmiumchloride.
Osteolith —
Ostranit —
Othyl 776
Ottrelit —
Oxaläther s. Oxalsaures Aethyloxyd.
Oxalamid syn. mit Oxamid.
Oxalamylsäure s. saures oxalsaures Amyloxyd.
Oxalessigsäure —
Oxalit s. Humboldtit.
Oxalium, Sauerkleesalz syn. mit doppelt-oxalsaurem Kali (s. d. Art.)
Oxalmethylovinid syn. mit Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd (s. unter Oxalsaure Salze.
Oxalsäure 777
Verwandluugen der Oxalsäure:
1) Durch Wärme . . . 780
2) Dureh Sauerstoff . . —

Seite
3) Durch Salpetersäure . 780
4) Durch Schwefelsäure . —
5) Durch Phosphorsäure . —
6) Durch Chlor —
7) Durch unterchlorige Säure —
8) Durch Brom —
9) Durch wässerige Jodsäure u. Ueberjodsäure 781
10) Durch Kalium und Natrium —
11) Durch Kalihydrat oder Barythydrat —
12) Durch Baryt —
13) Durch die Hyperoxyde von Mangan, Blei . —
14) Durch Chromsäure und Vanadsäure —
15) Durch Quecksilberchlorid —
16) Durch Goldchlorid . . —
17) Durch Platinchlorid und Platinoxyd —
18) Durch Iridiumsalmiak . —
19) Durch Gährung . . . —
Oxalsaure Salze —
Oxalsaures Aethyloxyd . . . 782
Fünffach-gechlortes oxalsaures Aethyloxyd 784
Verwandlungen des fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyds:
1) Durch Wärme . . . —
2) Durch Wasser . . . —
3) Durch Alkohol . . . —
Wasserfreie Chlorätheroxalsäure 785
4) Durch Holzgeist, Aceton, Fuselöl und Terpentinöl —
5) Durch Ammoniakgas . —
Chloroxamethan —
Chlorätheroxalsäure 786
Chlorätheroxalsaures Ammoniak —
6) Durch flüssiges Ammoniak —
7) Durch fixe Alkalien . —
Saures oxalsaures Aethyloxyd syn. mit Aetheroxalsäure (s. Bd. I, S. 122.)
Oxalsaures Ammoniak:
a) Neutrales Salz . . . 787
b) Zweifach saures Salz . —
c) Vierfach saures Salz . —
Oxalsaures Amyloxyd . . . —
Saures oxalsaures Amyloxyd; Amyloxalsäure s. Amyloxydoxalsäure Suppl. S. 176.
Oxalsaures Antimonoxyd . . 788
Oxalsaures Antimonoxyd-Kali —
Oxalsaurer Baryt:
Neutrales Salz —
Saures Salz —

Seite
Oxalsaure Beryllerde 788
Oxalsaures Bleioxyd:
Neutrales Salz —
Basisches Salz 789
Oxalsaures Bleioxyd mit salpesaurem Bleioxyd:
Neutrales Salz —
Basisches Salz —
Oxalsaures Cadmiumoxyd . . —
Oxalsaures Ceroxydul . . . —
Oxalsaures Chromoxyd . . . —
Oxalsaures Chromoxyd-Ammoniak:
Rothes Salz 790
Blaues Salz —
Oxalsaures Chromoxyd-Baryt . —
Oxalsaures Chromoxyd-Bleioxyd —
Oxalsaures Chromoxyd-Kali:
Rothes Salz 791
Blaues Salz —
Oxalsaures Chromoxyd-Kalk:
Rothes Salz 792
Blaues Salz —
Oxalsaures Chromoxyd-Magnesia —
Oxalsaures Chromoxyd-Natron:
Blaues Salz 793
Rothes Salz
Oxalsaures Chromoxyd-Silberoxyd
Oxalsaures Chromoxyd-Strontian —
Oxalsaures Eisenoxyd . . . —
Oxalsaures Eisenoxyd-Ammoniak —
Oxalsaures Eisenoxyd-Baryt . —
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali . 794
Oxalsaures Eisenoxyd-Kalk . —
Oxalsaures Eisenoxyd-Natron —
Oxalsaures Eisenoxyd-Strontian —
Oxalsaures Eisenoxydul . . . —
Oxalsaures Kali:
Neutrales Salz —
Saures Salz 795
Vierfach saures Salz . . —
Oxalsaurer Kalk 796
Oxalsaurer Kalk mit Chlorcalcium 797
Oxalsaures Kobaltoxydul . . —
Oxalsaures Kobaltoxydul-Ammoniak —
Oxalsaures Kobaltoxydul-Kali —
Oxalsaures Kobaltoxyd . . . —
Oxalsaures Kobaltoxyd-Oxydul 798
Oxalsaures Kupferoxyd . . . —
Oxalsaures Kupferoxyd mit Ammoniak 799
Oxalsaures Kupferoxyd-Ammoniak —
Oxalsaures Kupferoxyd-Kali . —
Oxalsaures Kupferoxyd-Natron —
Oxalsaures Lanthanoxyd . . 800
Oxalsaures Lithon. —
Oxalsaure Magnesia —
Oxalsaure Magnesia-Ammoniak —

	Seite
Oxalsaure Magnesia-Kali	800
Oxalsaures Manganoxyd	—
Oxalsaures Manganoxydul	—
Oxalsaures Manganoxydul-Ammoniak	801
Oxalsaures Manganoxydul-Kali	—
Oxalsaures Methyloxyd	—
Zersetzung des oxalsauren Methyloxyds:	
1) Durch Wasser	—
2) Durch Alkalien	—
3) Durch Ammoniak	—
4) Durch Chlorgas	—
Oxalsaures Bichlormethyloxyd	802
Oxalsaures Trichlormethyloxyd	—
Zersetzungen des oxalsauren Trichlormethyloxyds:	
1) Durch Wärme	—
2) Durch fixe Alkalien	—
3) Durch Ammoniak	803
4) Durch Anilin u. Nicotin	—
5) Durch Aceton u. durch Aether	—
6) Durch Alkohol	—
7) Durch Holzgeist	—
8) Durch Amylalkohol	—
Oxalsaures Methyloxyd-Aethyloxyd	—
Oxalsaures Molybdänoxyd	804
Oxalsaures Molybdänoxydul	—
Oxalsaure Molybdänsäure	—
Oxalsaures Natron	—
Saures Salz	805
Oxalsaures Natron-Kali	—
Oxalsaures Nickeloxydul	—
Oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak	—
Oxalsaures Nickeloxydul-Kali	—
Oxalsaures Palladiumoxydul	—
Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniak	—
Oxalsaures Platinoxyd	806
Oxalsaures Platinoxydul	—
Oxalsaures Quecksilberoxyd	—
Oxalsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak	—
Oxalsaures Quecksilberoxydul	—
Oxalsaures Quecksilberoxydul-Kali	
Oxalsaures Silberoxyd	807
Oxalsaures Silberoxyd-Kali	—
Oxalsaurer Strontian	—
Oxalsaure Tantalsäure	—
Oxalsaures Telluroxyd	—
Oxalsaure Thonerde	—
Oxalsaure Thonerde-Baryt	—
Oxalsaure Thonerde-Kali	—
Oxalsaure Thonerde-Natron	808
Oxalsaure Thonerde-Strontian	—
Oxalsaure Thorerde	—
Oxalsaure Titansäure	—
Oxalsaures Uranoxyd	—
Oxalsaures Uranoxyd-Ammoniak	—
Oxalsaures Uranoxyd-Kali	809
Oxalsaures Uranoxydul	—
Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak	—
Oxalsaures Uranoxydul-Kali	—
Oxalsaures Vanadoxyd	—
Oxalsaures Vanadoxyd-Kali	—
Oxalsaure Vanadsäure	—
Oxalsaures Wismuthoxyd	810
Oxalsaure Yttererde	—
Oxalsaure Yttererde-Kali	—
Oxalsaures Zinkoxyd	—
Oxalsaures Zinkoxyd-Ammoniak	
Oxalsaures Zinkoxyd-Kali	—
Zinnoxyd	811
Oxalsaures Zinnoxydul	—
Oxalsaure Zirkonerde	—
Oxalsäure, Bestimmung derselben u. Trennung von anderen Säuren	—
Oxalsalpetersäure s. unter Oxalsäure: Zersetzung durch Salpetersäure.	
Oxaluranilid s. Anilide Suppl.	
Oxalursäure	815
Oxalursaures Ammoniak	816
Oxalursaurer Kalk	—
Oxalursaures Silberoxyd	817
Oxalvinomethylid s. Oxalsaure Salze.	
Oxalweinsäure syn. mit Aetheroxalsäure, s. saures oxalsaures Aethyloxyd.	
Oxalyl	—
Oxamelanil syn. mit Melanoximid s. Anilin Suppl.	
Oxamethan oder Aetheroxamid (Bd. I, S. 123.)	
Oxamethylan syn. mit Oxaminsaurem Methyloxyd s. d. Art. unter Oxaminsaure Salze.	
Oxamid	—
Zersetzungen des Oxamids:	
1) Durch Wärme	818
2) Durch Salpetersäure	819
3) Durch Schwefelsäure	—
4) Durch Chlor	—
5) Durch verdünnte Säuren	—
6) Durch Kalium	—
7) Durch Alkalien	—
8) Durch Wasser	—
Oxaminsäure	—
Oxaminsaure Salze	820
Oxaminsaures Aethyloxyd	—
Oxaminsaures Ammoniak	821
Oxaminsaures Amyloxyd	—
Oxaminsaurer Baryt	—
Oxaminsaurer Kalk	—
Oxaminsaures Methyloxyd	—
Oxaminsaures Silberoxyd	—
Oxamylan syn. mit Oxaminsaurem Amyloxyd s. Oxaminsaure Salze.	
Oxanilamid, Oxanilid, Oxanilid-Oxamid } s. Anilide Suppl.	

Seite

Oxanilinsäure s. Anilidsäuren Supplement.
Oxatyl 822
Oximid syn. mit Cyanmelid (s. d. Art. Bd. II. S. 382.)
Oxurinsäure —
Oxyacanthin —
Oxychlorcarbonäther i. e. Chlorkohlenoxydäther.
Oxychloride 823
Oxychlorinsäure i. e. Ueberchlorsäure.
Oxychlorkohlensäure s. Chlorkohlensäure.
Oxychlornaphtalenose } s. Naphtalin.
Oxychlornaphtalose } s. Naphtalin.
Oxychlorsäure i. e. Ueberchlorsäure.
Oxyd, Oxydul s. Oxyde.
Oxydation —
Oxyde 824
Oxydoid 826
Oxygen i. e. Sauerstoff.
Oxygenoide —
Oxyjodinsäure i. e. Jodsäure oder Ueberjodsäure.
Oxykrensäure s. Humus.
Oxylisation —
Oxylizarinsäure s. Krapp Bd. IV. S. 598.
Oxylise 827
Oxymorphin —
Oxypeucedanin s. Peucedanin.
Oxyphensäure syn. mit Pyromoringerbsärue s. Moringerbsäure.
Oxyphorphyrinsäure —
Oxypikrinsäure —
Oxypikrinsaure Salze 830

Seite

Oxypikrinsaures Ammoniak:
Neutrales Salz 831
Saures Salz —
Oxypikrinsaurer Baryt . . . —
Oxypikrinsaures Bleioxyd . . —
Oxypikrinsaures Cadmiumoxyd 832
Oxypikrinsaures Eisenoxyd . —
Oxypikrinsaures Eisenoxydul . —
Oxypikrinsaures Kali:
Neutrales Salz —
Saures Salz —
Oxypikrinsaurer Kalk . . . —
Oxypikrinsaures Kobaltoxydul . —
Oxypikrinsaures Kobaltoxydul-Kali —
Oxypikrinsaures Kupferoxyd . —
Oxypikrinsaures Kupferoxyd-ammoniak 833
Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali —
Oxypikrinsaure Magnesia . . —
Oxypikrinsaures Manganoxydul —
Oxypikrinsaures Natron . . . —
Oxypikrinsaures Nickeloxydul. —
Oxypikrinsaures Nickeloxydul-Kali 834
Oxypikrinsaures Silberoxyd . —
Oxypikrinsaurer Strontian . . —
Oxypikrinsaures Zinkoxyd . . —
Oxyproteïn —
Oxyrrophon —
Oxysulfurete 835
Oxysulphoschwefelsäure i. e. Unterschweflige Säure.
Oxysylvinsäure —
Ozokerit s. Braunkohlenkamphor u. Harze-, Fossile.
Ozon —

Bayerische Staatsbibliothek München

Verbesserungen.

Seite 301, Zeile 23 von oben lies erfüllen statt ausfüllen.
» 301, » 9 » unten » durchsinken statt hindurchsickern.
» 302, » 19 » oben » denn statt indem.
» 302, » 21 » » » und nimmt deshalb an statt und deshalb annimmt.
» 302, » 23 » » » von der Erdoberfläche andringt, durchdrungen werden statt von der oberen Erdfläche andringt, durchbrochen werden.
» 303, » 12 » » » das Ausfliefsen statt die Ausfliefsungen.
» 303, » 4 » unten » physikalischer statt physiologischer.

Bayerische Staatsbibliothek München

...ei ...ezeichnen sie Volumina. D...

Thonerde.	Kieselsäure.	Eisenoxyd.	Schwefelnatrium...	Höhe über dem Meere.	Geographische Lage.
—	0,507	—	0,0	—	Preussen: Rheinprovinz.
—	0,458	—	0,0	—	
—	0,455	—	0,0	—	
—	0,476	—	0,0	—	
—	0,25	—		1906'	Königreich Bayern.
—	0,178	—		—	Herzogthum Anhalt-Bernburg.
[1]2,439	0,002	—		—	
—	0,650	—		1255'	Preussen: Provinz Schlesien.
—	1,057	—		1610'	Grossherzogthum Baden.
—	—	—		2260'	Schweiz: Canton Appenzell.
0,087	0,360	—		—	Herzogthum Nassau.
0,012	0,285	—		—	
0,012	0,212	—		—	
0,025	0,287	—		—	
0,025	0,480	—		—	
—	—	—		—	Erzherzogthum Oesterreich.
—	0,007	—		1090'	Schweiz: Canton Aargau.
—	0,33	—		616'	Grossherzogthum Baden.
—	—	—		—	Preussen: Provinz Sachsen.
—	0,68	—		—	Schweiz: Canton Graubündten.
0,008	0,008	—		443'	Preussen: Rheinprovinz.
—	—	—		1380'	Schweiz: Canton Waadt.
—	—	—		—	
—	0,355	—		—	Böhmen.
—	0,422	—		—	
—	0,26	—		1970'	Schweiz: Canton Aargau.
—	—	—		—	Preussen: Rheinprovinz.
—	0,50	—		—	Königreich Bayern.
—	[6] 0,25	—		—	
—	0,30	—		—	
—	0,10	—		—	
0,002	0,221	—		—	
—	—	—		—	Bedeut. Saline d. Grossherzgth. Baden.
—	—	—		—	Königreich Bayern.
—	Spur	—		—	
—	—	—		1160'	Schweiz: Canton Basel.
—	0,553	—	0.	—	Preussen: Rheinprovinz.
—	0,313	—	0.	—	
—	0,556	—		—	
—	0,656	—		—	
—	—	—		—	Königreich Würtemberg.
—	—	—		—	
—	—	—		—	
—	—	—		—	
—	—	—		—	
—	—	—		—	

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Liebig, Justus von, 1803-1873 / Kolbe, Hermann / Liebig, Justus <<von>>,

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie

Bd.: 5

Braunschweig 1851

BHS II I 144-5
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10708045-0